Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Fritz Ullmann

Genf

Zweite, völlig neubearbeitete Auflage

Vierter Band

Druckerschwärze · Farben, keramische

Mit 402 Textbildern

Urban & Schwarzenberg

Berlin N24
Friedrichstraße 105 b

1929

Wien I
Mahlerstraße 4

Druck: Christoph Reisser's Söhne, Wien V.

Zusammenfassende Übersicht

der im vierten Bande der „Enzyklopädie der technischen Chemie" (zweite Auflage) enthaltenen umfangreicheren Abhandlungen mit ihren Verfassern.

Druckfässer - Druckgefäße - Druckregulatoren ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.

Düngemittel, künstliche ✦ Direktor Dr. *L. Seidler*, Neubabelsberg-Bergstücken.

Glühphosphate ✦ Dr. *A. Messerschmitt*, Lugano.

Stickstoffhaltige Düngemittel ✦ Dr. *H. Weitzel*, Ludwigshafen am Rhein.

Düsen - Düsenregler ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.

Edelgase ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Edelsteine, künstliche ✦ Prof. Dr. *L. Doermer*, Hamburg.

Eisen ✦ Prof. Dr.-Ing. *P. Goerens* und *F. Popp*, Essen.

Herstellung von Elektrolyteisen ✦ Priv.-Doz. Dr. *H. Danneel*, Münster i. W.

Eisenbeizung ✦ Dr.-Ing. *A. Keller* und Ing. *K. A. Bohacek*, Halle (Saale)-Trotha.

Eisenfarben ✦ Prof. Dr. *F. Wirth*, Berlin.

Eisenlegierungen ✦ Priv.-Doz. Dr. *H. Danneel*, Münster i. W.

Eisenverbindungen ✦ Prof. Dr. *F. Wirth*, Berlin.

Eiweißstoffe, Eiweißkörper ✦ Prof. Dr. *O. Gerngroß*, Berlin.

Elektrische Kohlen ✦ Prof. Dr. *J. Zellner* und Ing. *K. H. Kuch*, Wien.

Elektrofilter ✦ Dr. *F. Caspari*, Berlin.

Elektroosmose ✦ Dr.-Ing. Dr. phil. *J. Reitstötter*, Berlin.

Emaille ✦ Ing.-Chem. *Ph. Eyer*, Halberstadt.

Emetin ✦ Priv.-Doz. Dr. *H. Emde*, Basel.

Emodin ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Emulsionen ✦ Dr.-Ing. Dr. phil. *J. Reitstötter*, Berlin.

Entnebelungseinrichtungen-Entstaubungsanlagen ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.

Ephedrin ✦ Priv.-Doz. Dr. *H. Emde*, Basel.

Erden, seltene ✦ Prof. Dr. *F. Wirth*, Berlin.

Erdfarben ✦ Direktor Dr. *R. Rübencamp*, Dresden-Blasewitz.

Erdgas - Erdöl ✦ Dr. *L. Singer*, Wien, und Direktor Dr. *R. Kißling*, Bremen.

Erdwachs ✦ Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. *E. Graefe*, Dresden.

Erucasäure ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Essig ✦ Dr. *H. Wüstenfeld*, Berlin.

Essigsäure, Essigsäureester, Essigsäureanhydrid ✦ Dr. *G. Bugge*, Konstanz.

Essigsaure Salze, Chloressigsäure u. s. w. ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Eucerin ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Exhaustoren ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.

Explosivstoffe ✦ Prof. Dr. *H. Brunswig*, Berlin.

Extraktion ✦ Dr.-Ing. *F. Pollmann*, Fridingen, Oberamt Tuttlingen.

Farben, keramische ✦ Direktor Dr. phil. Dr.-Ing. *F. Singer*, Berlin.

Außerdem enthält der Band noch — neben den Hinweisen auf andere Stichworte — eine Reihe von kleineren Beiträgen; solche allgemein physikalischen Inhaltes sind von Prof. Dr. *K. Arndt*, Berlin, die Arzneimittel von Dr. *M. Dohrn*, Berlin, alle Farbstoffe von Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz, die Legierungen von Direktor Dr.-Ing. *E. H. Schulz*, Dortmund, verfaßt.

Druckfarben s. graphische Farben.

Druckfässer (Druckbirnen, Montejus) sind Gefäße, welche nach Art des Heronballs zum Befördern von Flüssigkeiten mittels Druckluft dienen. Das Prinzip ist in Abb. 1 dargestellt.

A ist ein allseitig verschlossenes Gefäß, welchem durch den Deckel *B* hindurch die Flüssigkeit durch die Leitung *C* mit dem Absperrventil *G* zugeführt wird. Die Abführung erfolgt durch das bis zum Boden reichende Rohr *D*. Die Druckluft tritt durch die Leitung *E* mit Absperrventil *H* ein und durch die Leitung *F* mit Absperrventil *J* aus. Der Hebevorgang zerfällt in die Einlauf- und Hebeperiode, oftmals auch Saug- und Druckperiode genannt. Die zu fördernde Flüssigkeit tritt durch die Leitung *C* bei geöffnetem Ventil *G* in den Behälter *A* ein, während die verdrängte Luft durch das geöffnete Ventil *J* entweicht. Das Ventil *H* ist während dieser Zeit geschlossen. Die Hebeperiode beginnt damit, daß die Ventile *G* und *J* geschlossen werden und das Ventil *H* geöffnet wird. Die nunmehr in den Behälter *A* eintretende Druckluft preßt die Flüssigkeit durch die Leitung *D* in den sich daran anschließenden Behälter. Ist sämtliche Flüssigkeit aus dem Behälter *A* entfernt – was sich durch die in die Leitung *D* eindringende Druckluft bemerkbar macht –, so wird das Ventil *H* geschlossen und das Ventil *J* geöffnet. Hierdurch erfolgt der Druckausgleich des Behälters *A* mit der Außenluft, und nach Öffnung des Ventils *G* kann von neuem Flüssigkeit in den Behälter *A* einfließen. Dem Absperrventil *G* kann ein Rückschlagventil nachgeschaltet werden, um die Handhabung zu vereinfachen. Leitung *C* und *D* können, wie punktiert angegeben, oberhalb des Deckels *B* vereinigt werden; es mündet dann also die zufließende Flüssigkeit am Boden des Behälters *A*. Hierdurch läßt sich das Ventil *G* besser dicht halten, da es ständig mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt. Auch die beiden Druckluftleitungen *E* und *F* können oberhalb des Deckels *B* vereinigt werden, so daß dieser nur 2 Durchbohrungen erhält. Noch weitere Vereinfachung wird durch Ersatz der beiden Luftventile *H* und *J* durch einen Zweiweghahn beim Druckgefäß „Wotan" erreicht (*Ztschr. angew. Chem.* **1899**, 1157). Da hier auch das Ventil *G* als Rückschlagventil ausgebildet ist, beschränkt sich die ganze Bedienung auf eine Hahnstellung während jeder Periode. Die Leitungen *C* und *F* werden weiter als die Leitungen *D* und *E* genommen, um die Einlaufperiode abzukürzen. Zweckmäßig wird die Leitung *C* mit einem besonderen Speisegefäß verbunden, dessen Inhaltsveränderung als Kontrolle für den Ablauf in das Druckgefäß *A* dient, aber auch beim Undichtwerden des Ventils *G*, womit bei ätzenden Flüssigkeiten stets gerechnet werden muß, eine große Sicherheit gegen Spritzer schafft. Die Ventile *H* und *J* müssen in jedem Fall so hoch angebracht werden, daß sie selbst beim höchsten Stand des Speisegefäßes nicht von der Flüssigkeit erreicht werden.

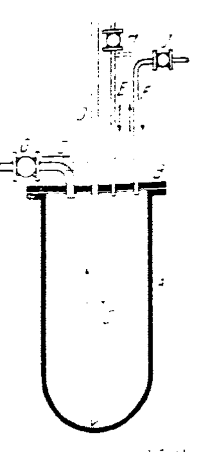


Abb. 1. Druckfaß.

Das Druckfaß *A* wird oft mit Flüssigkeitsstand (Glasrohr oder Schwimmer) oder Probehahn versehen, auch mit Manometer zur Kontrolle des jeweiligen Luftdrucks. Das Manometer bildet aber auch für die Hebung selbst ein sichtbares Kennzeichen, da mit dem Eindringen von Druckluft in das Rohr *D* der Druck plötzlich sinkt und die Ventile umzustellen sind. Das Eindringen von Luft in das Rohr *D* führt zu heftigen Erschütterungen desselben und zum Verspritzen der Flüssigkeit am Ende der Hebeperiode. Das Rohr *D* (die Steigeleitung) muß daher entsprechend kräftig befestigt und zur Unschädlichmachung der Spritzer an der Mündung mit besonderen Spritztöpfen (d. s. Töpfe mit Siebeinschaltung) versehen sein. Die Steigeleitung muß in stetem Fall bzw. Ansteigen gelegt werden; besonders schädlich sind wiederholte Senkungen und Steigungen, ev. muß ein Scheitelpunkt vorgesehen werden, der nach dem Druckfaß und nach dem Fördergefäß hin Fall gibt. Die Steigeleitung wird oft mit Absperrvorrichtungen, Ventilen oder gesicherten Hähnen ausgerüstet, um die lästige Zumischung von Druckluft am Ende der Hebeperiode ganz auszuschließen oder die Flüssigkeit nach verschiedenen Stellen hin zu verteilen. Die durch das Ventil *J* entweichende Druckluft, auch Abluft genannt, enthält oft Flüssigkeitsspritzer, die am einfachsten durch ein vorgeschaltetes besonderes Gefäß aufgefangen werden, und schädliche Gase, wie Chlor, Salzsäure, schweflige Säure, Salpetersäure, falls Flüssigkeiten mit diesen Bestandteilen zu fördern sind. Soweit diese Gase nicht durch einfache Mittel, z. B. kleine Absorptionsvorrichtungen, unschädlich gemacht werden können, muß die Abluft in die Esse oder über das Dach hinaus geführt werden. Besondere Aufmerksamkeit muß leicht verdunstenden, brennbaren Flüssigkeiten gewidmet werden, z. B. Äther, Benzin, Benzol; als Druckmittel werden oftmals anstatt Luft

Kohlensäure oder sauerstoffarme Gase, wie abgekühlte und gereinigte Feuerungsabgase, benutzt, um das Entstehen explosibler Gase zu vermeiden; auch wird unter Einschaltung eines Luftkissens Dampf zwecks Erleichterung der Kondensation eingeführt. In neuester Zeit sieht man für feuergefährliche Flüssigkeiten von Druckgasen häufig ab und verwendet unter Druck stehende indifferente Flüssigkeiten, die natürlich durch besondere Pumpvorrichtungen zu bedienen sind. Die Hilfsflüssigkeiten müssen ein von der Förderflüssigkeit abweichendes, meist schwereres *spez. Gew.* besitzen, um der Vermischung beider vorzubeugen.

Die Förderung mittels des Druckfasses ist, wie bereits angegeben, periodisch, d. h. unterbrochen durch die Einlaufperiode. Wird Wert auf ständig gleichmäßigen Flüssigkeitstransport gelegt, so schaltet man in die Hebeleitung ein windkesselartiges Gefäß ein, das unter gleichbleibendem Druck gehalten wird, oder verkuppelt 2 Druckfässer so miteinander, daß sich ihre Einlauf- und Hebeperioden gegenseitig ergänzen. Vorteilhaft wird in die Ableitung vom Windkessel eine Kontrollvorrichtung für die Durchlaufmenge eingeschaltet, deren besondere Regelung durch Ventile vorgenommen wird. Oft genügt schon die Verwendung genügend großer Druckfässer, um die Unterbrechung der Hebeperiode erträglich zu machen.

Die Druckfässer können liegend oder stehend angeordnet sein. Meist entscheidet hierbei die Platzfrage; doch auch die Beschaffenheit der zu fördernden Flüssigkeit kommt hierfür in Betracht. Flüssigkeiten mit größeren oder geringeren Niederschlagsmengen müssen während der Förderung ständig gerührt werden, und da sich hierfür Rührwerke mit waagrechter Achse am besten eignen, werden auch die Druckfässer waagrecht eingebaut. Für leicht erstarrende oder krystallisierende Flüssigkeiten verdient die senkrechte Stellung den Vorzug, weil die Wärmevorrichtungen sich hierfür besser montieren lassen. Auch die leichte Zugänglichkeit der Wandungen, bei geräumigeren Druckfässern noch durch Mannlöcher für die Innenbesichtigung erleichtert, spielt hierbei eine Rolle. Die Aufstellung findet gewöhnlich oberhalb des Fußbodens statt. Ist dies aus Rücksicht auf die Speisegefäße nicht möglich, so werden sie in den Boden versenkt, doch sieht man meist vom Eingraben, also von der unmittelbaren Berührung mit der Erde, ab, weil hierdurch jede Kontrolle der Dichtigkeit verlorengeht, und lagert die Druckfässer in leicht zugänglichen Senkgruben, die durch ein „Sumpfloch" bei feuchtem Boden ständig trocken gehalten werden.

Das Material der Druckfässer hängt in erster Reihe von der zu fördernden Flüssigkeit ab. Meist besteht es aus genietetem oder geschweißtem Eisenblech; doch wird auch Gußeisen oft verwendet. Für spezielle Fälle benutzt man Säurestahl V 2 A, Ferrosilicium, Kupfer, Messing, Aluminium, Blei, Holz, Hartgummi, ja sogar Steinzeug und Porzellan. Weniger druckfeste Materialien werden durch äußere Versteifung gesichert oder in druckfeste so eingebaut, daß der Druck innen und außen gleichmäßig wirkt, also sich gegenseitig aufhebt. Dies ist z. B. schon der Fall, wenn die nicht druckfesten Gefäße in die druckfesten lose eingesetzt werden; aber dann liegt die Gefahr vor, daß die Flüssigkeit in den Zwischenraum überläuft. Man füllt diesen daher mit einer indifferenten Flüssigkeit, z. B. einem schweren Kohlenwasserstoff, an, der den Druck ebenfalls überträgt, und schützt den oberen Raum besonders. Weich- oder Hartgummi, Bakelit, Haveg, Prodorit, Emaille, Blei, Kupfer, Zinn u. dgl. werden vielfach als Überzug für die Innenwandung der Druckfässer angewendet; doch entstehen leicht Falten und Wülste, wenn etwa zwischen Wandung und Überzug Luft verblieben ist, die nicht durch besondere Öffnungen nach außen entweichen kann. Bei Bleiauskleidung läßt sich diese Schwierigkeit durch innige Verbindung mit der Wandung — homogene Verbleiung — völlig beseitigen, doch ist diese sehr teuer. Steinzeug wird in Form von einzelnen, gut miteinander zusammengepaßten Tafeln auf die Innenwandung gekittet, kann aber auch als ganzes Stück, z. B. als Topf, unter Ausfüllung sämtlicher Zwischenräume mit Kittmasse eine vollständig starre Verbindung mit dem Druckfaß eingehen; man spricht dann von gepanzerten Druckgefäßen, die für jede praktisch in Betracht kommende Förderung genügende Sicherheit bieten. Nicht besonders gesicherte Steinzeugdruckfässer können übrigens je nach ihrer Größe zu beträchtlichen Überdrucken

herangezogen werden, so z. B. solche von 60 *l* Inhalt können mit 2,5 und von 2 m^3 mit $^3/_4$ *Atm.* Überdruck beansprucht werden.

Die Form der Druckfässer ist sehr mannigfach. Außer der reinen Kugelgestalt kommen zylindrische mit und ohne Seitenflanschen vor, auch kesselartige Gefäße oder liegende Zylinder mit domartigen Aufsätzen. Die Form hängt in erster Reihe von dem Verwendungszweck ab, der sehr vielseitig ist. Die Druckfässer treten in vielen Fällen an die Stelle von Pumpen, vor denen sie den Vorzug der bequemen Montage, besonders aber des Fehlens leicht abnutzbarer, besondere Aufwartung erfordernder Teile, wie Kolben, Lager, Ventile, Stopfbüchsen, besitzen. Sie dienen zur Förderung von Wasser, z. B. für Hauswasserleitungen, von Lösungen, Ölen, Kohlenwasserstoffen, wie Benzin, Petroleum, besonders aber von ätzenden Flüssigkeiten, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, für die sie bisher unentbehrlich sind. Für periodische oder kontinuierliche Prozesse fördern sie die zu- oder abfließenden Flüssigkeiten in hoch oder weit gelegene Behälter und dienen zum Be- und Entladen von Bahnwagen und Schiffen. Hierbei macht sich die bequeme Montage mittels biegsamer Leitungen sehr geltend. Auch zur Bedienung von Filterpressen und Streudüsen werden sie häufig verwendet; sie haben hierbei den Vorzug, daß sie ihre Leistung den Betriebsverhältnissen allein durch Ventilverstellung anpassen können. Die periodische Förderung kann, falls sie schaden sollte, durch die oben angegebenen Mittel in kontinuierliche umgewandelt werden.

Eine besondere Vereinfachung der Druckfässer sind die Pulsometer (s. d.), welche die Ventile für die Druckluft automatisch verstellen. Der Druckfaßförderung sind in der letzten Zeit (s. TH. MEYER, *Ztschr. angew. Chem.* **1909**, 1841) eingehende Studien betreffs der Vorzüge und Nachteile gegenüber Pumpen gewidmet worden; doch sind die Betriebskosten allein, wenn sie auch höher sind, noch nicht entscheidend gegenüber der Einfachheit des Betriebes; aber auch die MEYERschen Zahlen sind noch nicht als endgültig anzusehen. *H. Rabe.*

Druckfilter s. Filter.

Druckgefäße, Autoklaven, Hochdruckapparate sind Behälter unter erhöhtem Druck, in denen chemische Reaktionen vorgenommen oder chemische Substanzen aufbewahrt oder gefördert werden (s. auch Druckfässer und Dampffässer). Eine scharfe Scheidung kann nicht vorgenommen werden, da die Ausführung von den chemischen und physikalischen Anforderungen abhängig ist, vor allen Dingen aber von der Größe. Für den Laboratoriumsbedarf verwendet man Schießrohre, d. h. zugeschmolzene, in einer Capillare endende Glasrohre, die in einem besonderen Ofen — Schießofen — erhitzt werden. Für niedrigere Temperaturen werden Flaschen mit halbkugelförmigem Boden benutzt, deren Hals besonders gesicherten Gummiverschluß erhält. Sollen in diesen Apparaten die Reagenzien einer ständigen Durchmischung unterworfen werden, so benutzt man hierzu Schüttelmaschinen, die durch Elektromotor oder in anderer Weise angetrieben werden. Man macht sich so von den sonst üblichen Stopfbüchsen, die bei höheren Temperaturen und Drücken große Schwierigkeiten bereiten, unabhängig. Für größere Substanzmengen bedient man sich der Autoklaven. Diese bestehen für die Zwecke des Laboratoriums aus stehenden zylindrischen Kesseln, deren obere Öffnung mit einem Deckel fest verschlossen wird, nachdem eine geeignete Dichtung, wie Klingerit, Kupferasbest, Blei- oder Kupferring oder Schnur eingelegt ist. Die Flanschflächen sind meist mit Rillen oder mit Nut und Feder versehen, damit das Dichtungsmaterial nicht herausgepreßt wird. Für bestimmte Zwecke verwendet man vollkommen glatte feingeschliffene Dichtflächen ohne oder mit nur papierdünner Dichtung. Sehr hohen Drücken widerstehen konische Flächen von etwa der gleichen Neigung von 60°, wobei der eine Konus sich in den anderen hineinpreßt und hierdurch eine mehr oder weniger breite Dichtfläche erzeugt. An Stelle des Flansches treten häufig außen oder innen aufgeschraubte Muffen, die gegenüber den Flanschen den Vorzug haben,

daß sie völlig gleichmäßiges Anziehen bedingen, aber infolge der größeren Reibung schwerer zu bedienen sind. Hierzu werden geeignete Schraubenschlüssel mit langen Handhaben benutzt. Eine zweckmäßige Ausführung liegt in Abb. 2 von A. HOFER, Essen-Mühlheim, vor für die Behandlung von Kohle, wobei bis 450° und für jeden beliebigen Druck Abdichtung gesichert ist.

Das Material ist nahtlos gezogener Siemens-Martin-Stahl von 55 – 65 *kg* Festigkeit bei etwa 15% Dehnung oder säure- und hitzebeständiger Spezialstahl; auch nichtrostender Sonderstahl V2A oder V4A wird verwendet. Der Autoklav ist im vollen Querschnitt zu öffnen. Der Gegenflansch trägt das Manometer, das Ventil für den Ein- bzw. Austritt der Gase, eine Bohrung für das Thermometerrohr oder Thermoelement, eine unten geschlossene Hülse, die zur besseren Wärmeübertragung mit Quecksilber, Öl oder einer anderen geeigneten Flüssigkeit angefüllt wird. Ev. wird ein zweites Ventil mit Druckkühler zur Entnahme von Flüssigkeitsproben während des Versuchs angebracht. Die Abdichtung des Flansches geschieht im vorliegenden Falle durch eine Konusrille von etwas kleinerem Winkel, als dem Konusrand des Autoklavs entspricht. Die Erhitzung erfolgt durch Gasbrenner; ein Wärmeschutzmantel sorgt für die ökonomische Ausnutzung der zugeführten Wärme. Bei Rührwerken muß eine Stopfbüchse angewendet werden, welche aus Metall besteht und nachgestellt werden kann. Hierzu besitzt der Verschlußflansch eine druckdicht durchgeführte Welle, die innen im Autoklaven die Rührwelle durch einen Mitnehmer in Bewegung setzt. Die Stopfbüchse besitzt Wasserkühlung; sie läuft selbst bei höchstem Innendruck leicht, da ein außen liegendes Kugellager den Druck abfängt.

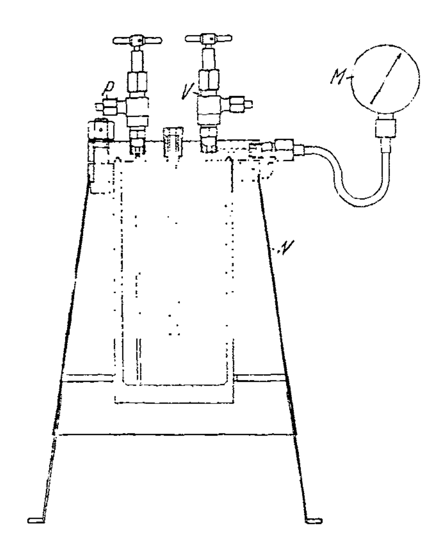


Abb. 2. Autoklav mit Flanschverschluß und Doppelkonusdichtung von A. HOFER, Mühlheim (Ruhr).

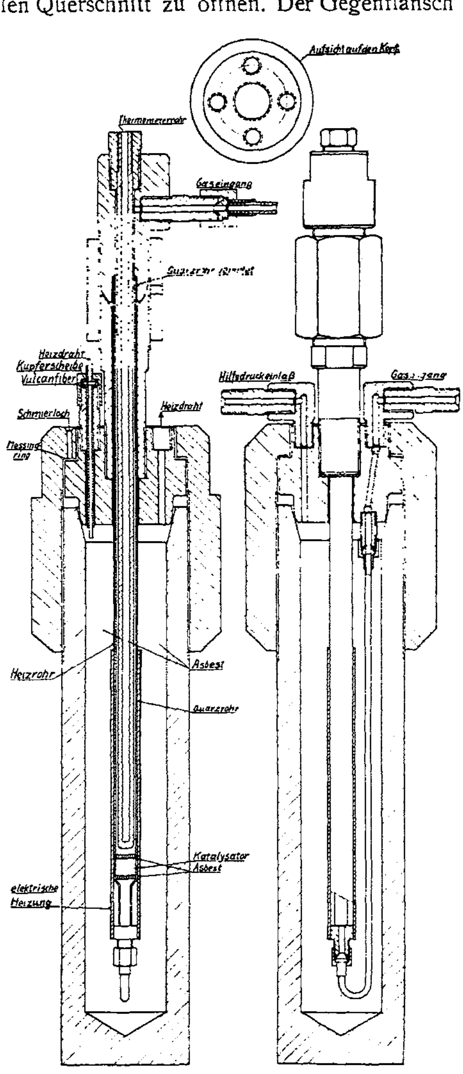


Abb. 3. Hochdruckautoklav mit elektrischer Innenheizung von A. HOFER, Mühlheim (Ruhr).

Abb. 3 stellt einen Hochdruckautoklaven mit elektrischer Innenheizung vor, wie er zur Prüfung von Katalysatoren für bestimmte Kontaktreaktionen gebräuchlich ist.

Man erblickt am untersten Ende eines zentrischen Rohres den Raum für den Katalysator zwischen zwei Sieben, unmittelbar darüber das Thermoelement im Innern des Kontaktrohres, dem das elektrisch vorgewärmte Gas zugeführt wird. Das Gas strömt dann durch eine besondere Leitung dem Gasaustrittstutzen zu. Der Zwischenraum zwischen Kontaktrohr und Rohrwandung wird zwecks Isolierung mit Asbest gefüllt. Die Innentemperatur kann bis 600° und durch besondere Maßnahmen sogar bis 1000° bei 200 *Atm.* gesteigert werden. Die Feinregulierung der Gase, die besondere Schwierigkeiten bei den hohen Drücken macht, wird mittels eines sehr spitzen Konus bewirkt, wobei der Körper aus Bronze, die Ventilspindel aus Neusilber besteht. Neben dem Manometer wird oft ein Sicherheitsventil angebracht, das bei Überschreitung eines bestimmten Druckes dem Gase Auslaß gewährt.

Der Autoklav kann zum Schutz der Wandung oder zur Reinhaltung der Reagenzien mit Emaille überzogen oder durch eingestellte Gefäße aus Porzellan oder Glas vor unmittelbarer Berührung geschützt werden; ein Druck wird hierdurch auf die Einsatzgefäße nicht ausgeübt. Auch kann durch Blei, Silber oder Nickel die Innenfläche geschützt werden. Die Erhitzung in Bädern anstatt direkt mit Gas ist vorzuziehen; besonders bequem, aber nur bis zu bestimmten Graden, ist gespannter Dampf, entweder mittels Dampfschlange oder, was vorzuzieheu ist, mittels Dampfmantels. Für höhere Temperaturen dienen Öl-, Metall- oder Luftbäder. Hierbei wird natürlich die Wandung in ihrer Festigkeit geschwächt, je höher die Erhitzung getrieben wird. Die elektrische Innenerhitzung, wie sie z. B. in Abb. 3 dargestellt ist, gibt die Möglichkeit, die Wandung kalt zu halten und selbst sehr hohen Drücken Widerstand zu leisten.

Bei den Hochdruckgefäßen der Technik, die vielfach ebenfalls Autoklaven genannt werden, spielt die Materialfrage die wesentlichste Rolle. Weiches Flußeisen (Feuerblech) mit 34—40 *kg/mm²* Festigkeit bei mindestens 25% Dehnung ist das gebräuchlichste Material. Daneben wird S.-M.-Stahl, V2A-Stahl, Stahlguß verwendet, für kleinere Drücke auch Kupfer, hartgehämmert. Während früher meist genietete Wandungen benutzt wurden, bei denen die Verstemmung der Ränder innen und außen vorgenommen und die Löcher gebohrt, nicht gestanzt wurden, ist man heute meist zur Verschweißung übergegangen. Hierbei werden die Ränder überlappt, mit Wassergas innen und außen erhitzt und nach dem Verschweißen auf die ursprüngliche Wandstärke glatt gehämmert. Hierdurch ist es möglich geworden, den Schweißstellen 90—100% der ursprünglichen Festigkeit zu geben. Auch Flansche werden in dieser Weise angeschweißt, wozu man die Formteile aus schmiedbarem Stahlguß anfertigt. So ist es gelungen, die Wandstärke ganz beträchtlich zu verringern und die Zuverlässigkeit zu erhöhen. Autogene Schweißung ist untauglich, da das Material zu dick ist, auch hierbei verunreinigt wird; ebensowenig empfiehlt sich Thermitschweißung, aber elektrische Lichtbogenschweißung ist an vielen Stellen brauchbar. Nach Untersuchungen von THOMSON (*Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 3109) widersteht bei der Ammoniaksynthese das Eisen bei 100 *Atm.* und 500° nur, wenn der Chromgehalt mindestens 2% und der Kohlenstoffgehalt nicht über $^1/_7 - ^1/_8$ des Chromgehalts ist (vgl. die grundlegenden *D. R. P.* der *BASF*, Bd. **I**, 423). Dies wird von VANNICK (ebendort, 1888) bestätigt. Nach F. MEYER (*Chem. Apparatur* **1927**, 85) kommen für Drücke von 100—1000 *Atm.* Stähle mit 0,04—1,4% Kohlenstoff hauptsächlich in Frage, die durch geeignete Wärmebehandlung die Festigkeit der hochgekohlten erhalten. Die Festigkeit wird weiter gesteigert durch Zusatz von Nickel, Chrom, Vanadin, ebenfalls unter geeigneter Wärmebehandlung, wobei Dehnbarkeit und Zähigkeit aber nicht erheblich geschwächt werden dürfen. Die bekannten rostfreien Stähle enthalten 12—14% Chrom. Bei 22—28% *Cr* wird der Stahl gegen Hitze widerstandsfähiger. Vanadin wird gewöhnlich nur bis 0,2% zugesetzt. Für Ammoniaksynthese hat sich Stahl mit 2,5% *Cr*, 0,2% *Va* und 0,37% *C* sehr bewährt. Für höhere Temperaturen ist die Nickelchromlegierung „Nichrome" mit 80—85% *Ni* und 20—15% *Cr* mit Erfolg gebraucht worden. Die Materialschwierigkeiten bei der Ammoniaksynthese hat die *BASF* (s. Bd. **I**, 373) dadurch überwinden können, daß sie zwei Ummantelungen vorsieht, außen einen druckfesten, dem chemischen Angriff nicht ausgesetzten Stahl, innen das sog. Futterrohr, nicht druckfest, aber für Wasserstoff in hohem Maße undurchlässig. Die etwa dennoch hindurchtretenden kleinen Mengen Wasserstoff werden durch kleine Öffnungen im Mantelrohr abgeleitet.

Die Mannlöcher müssen verstärkten Rand erhalten. Bei der Verschraubung ist ganz besonders darauf zu achten, daß die Bolzen nicht abgleiten können. Die große Anzahl der Bolzen bei jedesmaligem Öffnen oder Schließen zu bedienen, beansprucht natürlich sehr viel Zeit und Kraft. Man hat daher „Schnellverschlüsse"

konstruiert, bei denen ähnlich wie beim Bajonettverschluß der Deckel durch Zahnradstangen gedreht und gesichert wird. Über einen hydraulischen Verschluß s. den Kontaktofen der *BASF*, Bd. **I**, 400, Abb. 135. Besondere Sicherheitsvorrichtungen werden angebracht, damit erst in der Endstellung der Druck angestellt oder abgelassen wird, bevor der Deckel entfernt wird.

Rührvorrichtungen zum Durchmischen von festen und flüssigen Körpern oder von Flüssigkeiten verschiedenen *spez. Gew.* verlangen besonders gute Abdichtung an der Stopfbüchse. Sie wird verpackt mit abwechselnden Ringen aus Babbitsmetall und Stahl und bei höherer Temperatur besonders gekühlt. Für die Durchführung von elektrischen Leitungen hat sich eine Zwischenlage von Talk in Form eines Doppelkonus gut bewährt, die allerdings nur gegenüber Öl, nicht aber Wasser bei der Druckprobe widerstandsfähig ist. Ventile werden in Stahlguß hergestellt, die Abdichtflächen am Sitz und Spindel meist in KRUPPschem Nirosta-Stahl, der sich auch durch hohe Verschleißbeständigkeit auszeichnet (*Chem. Apparatur* **1927**, 267). Nach ECKELMANN (*Ztschr. angew. Chem.*, Chem. Fabrik, **1928**, 181) hat sich bei Ventilen bis 60 *Atm.* Stahlguß mit 45—55% Streckgrenze der Bruchfestigkeit gut bewährt, wobei die Dichtungsringe aus Reinnickel, Nickellegierung oder Monelmetall angefertigt werden; auch KRUPPscher wärmebeständiger Stahl WT2 hat sich bewährt, der aber nur gehärtet und poliert vollständig rostfrei ist. Zwischen den Flanschen und Armaturen dienen Kupferasbest, Weichkupfer, Weicheisen und Klingerit als Dichtung, für Stopfbüchsenpackung Graphitasbest. Bei Verwendung von Oleum besteht der untere Teil der Spindel aus Silberstahl, der obere aus Metall, beide durch Kupplung verbunden. Bei größeren Drucken ist Umgehungsleitung erforderlich. Das KOSWA-Ventil empfiehlt sich neben den Schieberventilen wegen des geraden Durchgangs, wobei besondere Sorgfalt der richtigen Stellung der Dichtungsringe zugewandt werden muß, damit diese nicht einseitig beansprucht werden.

Rohrleitungen werden miteinander verbunden, indem man die Ränder bis zur Dichtflächenebene aufbördelt und mit Flanschringen hinterlegt. Man kann die Flanschteile aber auch verschrauben oder, falls aus schmiedbarem Stahlguß, mit den Rohrenden verschweißen. Das Vernieten ist weniger zu empfehlen. Die Dichtflächen werden mit Rillen, Riefen oder Nut und Feder ausgestattet; die Dichtungen selbst sind meist metallisch; aber auch weiche zähe Materialien, wie Pappe und Asbest, letzterer auch in Schnurform, werden verwendet. Konus- und Kugelschliffflächen sind für Leitungen kleineren Querschnitts genügend zuverlässig.

Nach ABENDROTH (*Chem. Apparatur* **1927**, 266) werden zur bequemeren Handhabung und Beobachtung der Dichtung die Flansche mit Kragen zur Dichtungsstelle hin auf das Rohr lose aufgeschraubt. Für größere Temperaturschwankungen werden unter die Muttern federnde Unterlagen gelegt, die bis zu 450° noch die volle Federspannung behalten müssen. Hierdurch können selbst bei größeren Längen die Leitungen einwandfrei abgedichtet werden.

Mitunter gibt man den Dichtungsringen eine elastische Form, indem man einen durchbiegbaren (*D. R. P.* 338 536, 276 373) oder bereits etwas durchgebogenen Ring (*D. R. P.* 451 450, 459 509) aus hartem Metall verwendet, der sich den Druckverhältnissen bzw. Druckänderungen anpaßt.

An Stelle der Federmanometer werden auch Gewichtsmanometer benutzt, bei denen ein durch ein Hebelgewicht belasteter Kolben durch Ölübertragung aus einem dem Druck ausgesetzten Zylinder mehr oder weniger angehoben wird. BOURDON-Rohrmanometer haben sich nicht bewährt.

Die Beobachtung des Flüssigkeitsstandes bei Hochdruckapparaten kann nicht in gleicher Art wie bei gewöhnlichen Dampfkesseln erfolgen. Man unterteilt daher das Beobachtungsrohr in mehrere leicht auswechselbare kurze Rohre oder bedient sich der bekannten Druckmanometervorrichtungen, wobei die Höhe der Flüssigkeitssäule durch den Druck auf ein Manometer oder eine Quecksilbersäule gemessen

wird. Auch die magnetische Übertragung der Stellung von Eisenkugeln, die auf Quecksilber schwimmen, hat sich bewährt. Bei Hochdruckdampfkesseln hat man in einem Stahlrohr feine Bohrungen angebracht, durch die je nach dem Wasserstande Flüssigkeits- oder Dampfstrahlen strömen, deren Unterscheidung keinen Schwierigkeiten begegnet.

Zum besseren Schutz kann die Innenwandung der Hochdruckgefäße emailliert oder mit Metall oder keramischen Materialien überzogen werden. Doch darf keine Luft zwischen Wand und Überzug verbleiben, da sonst bei jeder Druckänderung der feste Zusammenhang gefährdet wird. Homogene Verbleiung ist daher der gewöhnlichen durchaus vorzuziehen. Keramische Belegung, wie sie z. B. für Cellulosekocher ausgeführt wird, besteht aus aufeinander abgeschliffenen Platten, die mittels eines geeigneten Mörtels oder Kittes mit möglichst wenig Fugendicke auf die Innenwand gelegt werden.

Die Erhitzung erfolgt je nach den Betriebsverhältnissen durch direkte Feuerung (meist Gasheizung) oder durch Gegenstrom wie bei vielen Kontaktprozessen oder durch Dampfmantel oder eingelegte Rohre mit Dampf oder Wasser von Hochdruckdampfkesseln, durch Metallbäder u. dgl. Nach SANDER (*Ztschr. angew. Chem.*; Chem. Fabrik **1928**, 515) hat sich z. B. für Hochdruckautoklaven von 2 m^3 Inhalt und 50 *Atm.* Betriebsdruck die Kombination von Heißwasserheizung mit Ölzirkulationssystem gut bewährt.

Hierzu wird ein Heißwasserofen mit Heizschlangen von starkwandigem Mannesmannrohr benutzt, der Wasser von 200 *Atm.* mit 250–300° mittels einer Pumpe auf ein Rohrsystem des Ölerhitzers überträgt, der aus nahtlosen Doppelrohrschlangen besteht. Die Innenschlangen sind auf 400 *Atm.*, die das Öl enthaltenden Außenschlangen auf 10 *Atm.* geprüft. Das Ganze ist sorgfältig isoliert; alle Rohrverbindungen sind homogen verschweißt. Im Falle von Betriebsstörungen tritt automatische Zirkulation ein. Um 190–200° Innentemperatur zu erhalten, wird in der Anheizperiode das Öl auf etwa 225° gehalten; später genügt ein Wärmegefälle von 10–15°. Als Heizöl dient harz- und säurefreies Mineralöl von über 270° Entflammungspunkt. Infolge der Heißwassererhitzung ist die Beibehaltung der ursprünglichen Beschaffenheit des Öls auch bei längerer Betriebszeit gesichert.

Die elektrische Heizung ist noch bequemer in das Innere der Hochdruckapparate einzuführen als Rohrleitungen, sie kann selbst für sehr hohe Temperaturen verwendet werden, ohne daß die isolierte oder gekühlte Wandung übermäßig beansprucht wird; sie gestattet sehr einfache Regelung und Überwachung und findet ihrer Einfachheit wegen immer mehr Einführung. FREDERKING-Wandleitungen bereiten für das Material des Hochdrucks Schwierigkeiten; sie werden daher nur für geringeren Druck gebaut, bewähren sich dort aber gut, da sie glatte Innenwände schaffen.

Die Druckgefäße werden stehend oder liegend eingebaut, vielfach auch mit Vorrichtungen zum Drehen um ihre Achse oder senkrecht oder winklig dazu versehen. Durch die rotierende Bewegung wird die Füllung durcheinandergemischt oder nach Schluß der Reaktion entfernt. Für das Umrühren haben sich winklig zur Achse gestellte Gefäße besonders bewährt, da sie das Übereinanderstürzen begünstigen. Waagerechte oder schräge langgestreckte Zylinder werden ähnlich den Rohrtrommeln meist auf rotierenden Rädern montiert, deren Umfangsgeschwindigkeit sie annehmen, doch kommen auch Schneckengetriebsübertragungen in vielen Betrieben vor. Mannlöcher in der Wandung oder am Deckel oder Boden dienen für die Füllung und Entleerung, besondere Leitungen zum Gaszu- und -abführen.

Bei Gasreaktionen wird kontinuierlicher Betrieb durchgeführt; bei flüssigen Medien macht es ebenfalls keine Schwierigkeit, diese ständig zu- und abzuführen. Für feste Materialien hat die *I. G.* (*D. R. P.* 445107) die Einrichtung getroffen, die festen Körper, in Pulverform gemischt mit der Reaktionsflüssigkeit, durch konische oder zylindrische Öffnungen in der Wandung einzupressen oder herauszufördern. Hierdurch bleibt der volle Druck in den Behältern aufrechterhalten.

Die Abb. 4 stellt einen Autoklaven dar für 25 *Atm.* Betriebsdruck (Probe: 50 *Atm.*). Die Flansche sind angeschweißt und mit dicht nebeneinander stehenden

Bolzen fest angezogen. Die Abb. 5 zeigt einen liegenden Zylinder mit Rührwerk und Antrieb für 6 *Atm.* Betriebsdruck. Über Natriumformiat-Autoklaven mit eingebautem Rührwerk mit 8 *Atm.* Betriebsdruck und genieteten Wandungen s. Bd. **I**, 339, Abb. 117.

Die Anwendung der Druckgefäße in der chemischen Technik hat in dem Maße zugenommen, wie die Maschinenindustrie in enger Verbindung mit der chemischen Industrie es lernte, die in Frage kommenden Drücke theoretisch und praktisch zu beherrschen, die Baumaterialien und Formen eingehend kennenzulernen und darnach durchaus zuverlässige Apparate rationell herzustellen. Nicht zum wenigsten hat zur Förderung der Druckgeräte die Entwicklung der Dampfkesseltechnik beigetragen, die heute, wenn auch zunächst nur versuchsweise, beim BENSON-Kessel bereits mit Drücken über 225 *Atm.* rechnet und den RUTHschen Wärmespeicher für stark überhitztes Heißwasser schon allgemeiner verwendet. Die Erhöhung des Dampfdruckes auf über 60 *Atm.*, um den Abdampf für Trocken- bzw. Wärmezwecke auszunutzen, hat nicht wenig zur Erniedrigung der Selbstkosten der Druckapparate beigetragen. Ferner hat die Industrie der komprimierten und flüssigen

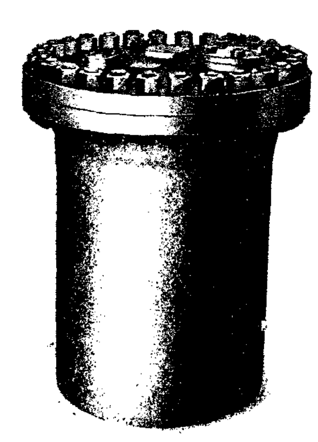


Abb. 4.
Geschweißter Autoklav von J. PINTSCH A. G., Berlin.

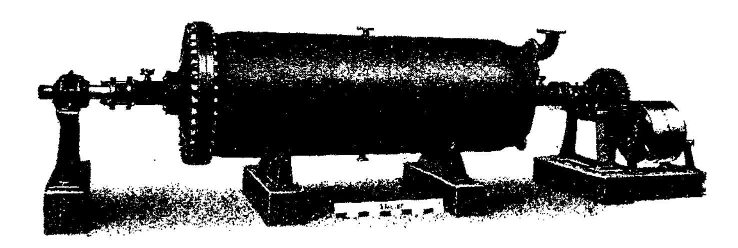


Abb. 5.
Geschweißter Autoklav mit Rührwerk von J. PINTSCH A. G., Berlin.

Gase einen günstigen Einfluß auf die Drucktechnik ausgeübt, insofern Behälter, Leitungen, Pumpen und Armaturen auf ihre Brauchbarkeit hin durchstudiert und zunächst auf den rein physikalischen Effekt hin in Verwendung genommen wurden. Komprimierte Luft und deren Bestandteile Sauerstoff und Stickstoff, Wasserstoff, verflüssigtes Chlor, Kohlensäure, schweflige Säure, Phosgen, Ammoniak, Blaugas, Stickoxydul, Methan u. s. w. werden in Stahlflaschen oder Druckzylinder abgezogen, darin transportiert und aufbewahrt und entsprechend dem Bedarf daraus entnommen. Luft von geringerem Druck (etwa 5—10 *Atm.*) dient, in Behältern aufbewahrt, zum Transportieren von Flüssigkeiten in chemischen Fabriken, zum Filtrieren unter Druck, z. B. in Filterpressen und Steinfiltern, zum Durchrühren von Flüssigkeiten, zum Antrieb einfacher Motoren, zur Zerstäubung von Flüssigkeiten u. s. w. Erhöhter Druck steigert die Absorptionsfähigkeit von Flüssigkeiten; daher benutzt man turmartige Zylinder, in denen kohlensäurehaltiges Gas zusammen mit Wasser über Füllkörper strömt, um die Kohlensäure an Wasser zu binden und überhaupt aus Gasgemischen die leichter absorbierbaren Gase abzuscheiden. Holz und Gewebe werden mit Flüssigkeiten unter Druck getränkt, damit diese in die feinsten Poren hineindringen können, so Holz mit Zinkchlorid, Teerölen (s. Holzkonservierung), Gewebe mit Farbe oder Lacken, Steine mit Teer oder Salzlösungen. Vielfach nimmt man Temperaturerhöhung zu Hilfe, um die Flüssigkeiten dünnflüssiger zu machen und die Luft aus den Poren zu verdrängen. Aus dem gleichen Grunde nimmt man viele Extraktionen von festen Körpern durch Flüssigkeiten unter Druck vor, u. zw. bei gewöhnlicher Temperatur oder noch besser bei höherer, damit die Extraktionsflüssigkeit

besser ausgenutzt wird. Sie besitzt dann größere Lösungsfähigkeit. Zahlreich sind die Reaktionen, bei denen feste Körper mit Flüssigkeiten bei höherer Temperatur und höherem Druck behandelt werden. So wird Holz zur Gewinnung von Cellulose mit Bisulfit oder Ätznatron aufgeschlossen; aus Stroh stellte man mit Natron oder Kalk Viehfutter her; Kalk und Sandstein, in Ziegeln geformt, gehen in den vielfach als Baumaterial verwendeten Kalksandstein über. Kautschuk in Form von Schläuchen, Stopfen, Platten wird bei etwa 140° mit Schwefel vulkanisiert und erlangt somit die bekannte Elastizität. Bakelit (s. d.) bekommt bei etwa 160° unter 8 *Atm.* Kohlensäuredruck den Harzcharakter. Das Hydrieren oder Härten von Öl, s. Fetthärtung, beruht bekanntlich auf der Einwirkung von Wasserstoff unter etwa 9 *Atm.* Druck bei 100—160° in Gegenwart von Nickel als Kontaktsubstanz. Bei beträchtlich höherem Druck, etwa 40 *Atm.*, wird mittels Nickels Naphthalin von SCHROETER im Rührautoklav in Tetralin übergeführt. Die Anlagerung von Wasserstoff an Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoffe zur Bildung von Benzin oder Petroleum nach BERGIUS beansprucht sogar 200 *Atm.* Druck bei 300—400°. Auch der Verfahren von FISCHER und der *BASF* sei an dieser Stelle gedacht und auf Kohleveredlung verwiesen. Mit Kohlenoxyd gibt Wasserstoff nach dem Verfahren der *BASF* unter Druck Methanol. Auch die Ameisensäure wird heute synthetisch unter Druck hergestellt, nämlich durch Erhitzen von Generatorgas mit Ätznatron in liegenden Zylindern unter 8—10 *Atm.* Druck. Harnstoff entsteht beim Erhitzen von carbaminsaurem Ammoniak, erhalten aus Kohlensäure und Ammoniak unter Druck. Endlich mag auf die Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff hingewiesen sein, die nach dem Verfahren von HABER-BOSCH, Bd. I, 400, bei 200 *Atm.* und etwa 500° ausgeführt wird, beim MONT-CENIS-Verfahren unter 100 *Atm.*, bei FAUSER unter 250, bei CASALE unter 800 und bei CLAUDE sogar unter 1000 *Atm.* Druck.

Man ersieht aus dieser kurzen Zusammenstellung, wie groß der Anteil der Hochdrucktechnik heute an der chemischen Industrie ist. Sind doch ungeheure Weltbetriebe, wie die Erzeugung künstlicher Düngermittel, in den letzten Jahren entstanden, deren Bedeutung für die Weltwirtschaft immer mehr zutage tritt. Es ist aber mit großer Sicherheit anzunehmen, daß die Druckreaktionen auch vor dem heute noch bei gewöhnlichem Druck üblichen nicht Halt machen werden, sobald erst die durchaus nicht einfache Materialfrage ihre Lösung gefunden hat.

Literatur: BERGIUS, Hohe Drucke bei chemischen Vorgängen. 1913. – G. HÖNNICKE, Handbuch zum Dampffaß- und Apparatebau. 1924 mit Nachtrag 1927. – ANDREAS HOFER, Mülheim (Ruhr), Hochdruckapparaturen. *H. Rabe.*

Druckmesser s. Manometer und Zugmesser.

Druckpumpen s. Pumpen.

Druckregulatoren, Druckregler, bezwecken die selbsttätige Herstellung eines bestimmten, möglichst gleichmäßigen Druckes in Leitungen oder Räumen, die mit Gasen oder Flüssigkeiten angefüllt sind. Sie dienen teils dazu, den Drucküberschuß abzuführen, teils den fehlenden Druck aus Räumen, die höheren Druck besitzen, zuzuführen. Man nennt sie im ersten Falle Druckminderungs- oder Druckreduzierventile, im zweiten Druckerhöhungsventile. Bei der Druckregelung werden die auch für die Druckanzeige üblichen Teile, wie Flüssigkeitssäulen z. B. von Wasser, Glycerin, Quecksilber, ferner Schwimmglocken, mit Gewicht oder Feder belastete Membranen und Kolben, verwendet, welche mit Drosselungs- oder Öffnungsvorrichtungen, wie Ventilen, Flüssigkeitsverschlüssen u. dgl., verbunden sind. Jedoch sind für die Regelungsvorrichtungen bedeutend größere Kräfte erforderlich, nicht nur um die Reibung, selbst bei geringen Druckänderungen, zu überwinden, sondern auch um die jeweilige Einstellung zu sichern. Diese Verstellungskräfte werden gewöhnlich aus dem Überschuß des zu regelnden Druckes entnommen oder aus besonderen Hilfsmitteln, wie Druckgas oder Druckflüssigkeit, die mit Relaisvorrichtungen oder elektrischen Kontakten bis zur Erreichung des

gewünschten Druckes eingeschaltet werden. Diese heute eine große Rolle spielenden Regelvorrichtungen werden besonders besprochen werden. Man unterscheidet Druckregler 1. für Luft und andere Gase, 2. für Dampf und 3. für Flüssigkeiten, und trennt diese wieder in Druckregler *a)* für Vakuum, *b)* für gewöhnlichen, *c)* für mittleren und *d)* für Hochdruck.

1. *a)* Druckregler für Luft und andere Gase von Vakuumdruck kommen besonders bei Vakuumdestillationen in Frage.

Von PERKIN (*Chem.-Ztg.* 1888, 825) und HANFLAND (*Chem.-Ztg.* **1904**, 706) werden 2 elektrisch betätigte Vorrichtungen beschrieben. Ersterer benutzt einen elektrischen Kontakt zur Öffnung eines Lufteinlaßventils, falls die ständig arbeitende Pumpe das Vakuumbarometer zu hoch ansteigen läßt, letzterer regelt den Elektromotor der Vakuumpumpe selbst, d. h. schaltet ihn ein oder aus, je nachdem das Vakuum die mit einer Quecksilberwippe festgestellten Grenzen nach oben oder unten erreicht. Der von SCHREFELD konstruierte Apparat wird wegen der Gleichmäßigkeit des Vakuums sehr gelobt. Einfacher erscheint der Vakuumregler von REIFF (*Ztschr. angew. Chem.* **1909**, 1360), der in die Vakuumleitung eingeschaltet wird. Er besteht, wie aus der Abb. 6 hervorgeht, aus einem Gabelrohr *GRG'*, dessen unterer Teil *R* in einen Konus *C* mündet, in welchen ein geschlossenes Winkelrohr *V* eingeschliffen ist, das ebenso wie der untere Teil des Gabelrohrs *R* mit Quecksilber gefüllt wird. Beim Anstellen der Saugpumpe wird das Quecksilber in die Gabelung hineingesogen und versperrt somit den Durchgang *G'* vom Vakuumapparat zur Pumpe *G*. Erst wenn das Vakuum bis zur Gabelung fällt, kann von neuem Luft hindurchtreten. Das Vakuum wird durch die Drehung des Rohres *V* im Konus *C* eingestellt, u. zw. unabhängig vom äußeren Luftdruck, da es oben geschlossen ist.

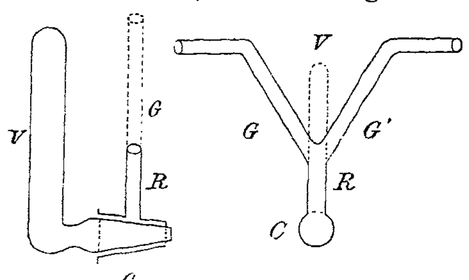


Abb. 6. Vakuumregler von REIFF.

1. *b)* Druckregler für Luft und andere Gase von gewöhnlichem Druck sind besonders angebracht bei Destillationen und Sublimationen, die bei genau 760 *mm* Druck, also unabhängig von dem jeweiligen Atmosphärendruck, vorgenommen werden sollen, in erster Reihe also für analytische Zwecke. Doch kann es sich auch darum handeln, den jeweiligen Druck um eine geringe, aber genaue Größe zu unter- oder überschreiten. Bei technischen Gasreaktionen liegt oft diese Aufgabe vor.

Für Herstellung des normalen Druckes haben sich 2 Apparate von RABE bewährt, die, im Prinzip übereinstimmend, für niedrigeren und höheren Atmosphärendruck gebraucht werden. Abb. 7 ist für höheren Druck bestimmt. Der auf normalem Druck zu erhaltende Raum *A* wird durch die Leitung *B* mit dem verhältnismäßig hohen Gefäß *C* verbunden. Durch dessen oberen Abschluß ragt ein verschiebbares Rohr *H* hindurch, welches in die Flüssigkeit eintaucht. Ein drittes Rohr *D* führt nach außen; es dient zum Absaugen eines Luftstroms und zur Erzeugung einer solchen Druckerniedrigung, daß Luft in Blasenform durch das Rohr *H* hindurchtritt. Die Eintauchtiefe *h* von *H* wird nach einem mit dem Raum *A* verbundenen oder von *B* abgezweigten Barometer *G* geregelt, welches den absoluten Druck anzeigt. Für niedrigen Druck eignet sich der Apparat nach Abb. 8. Hier wird der Raum *A* direkt mit dem im Gefäß *C* verschiebbaren Rohr *H* verbunden, welchem so viel Druckluft zugeführt wird, daß sie aus seinem unteren Ende austritt. Die Eintauchtiefe *h* richtet sich wieder nach der Angabe *F* des Barometers *G*.

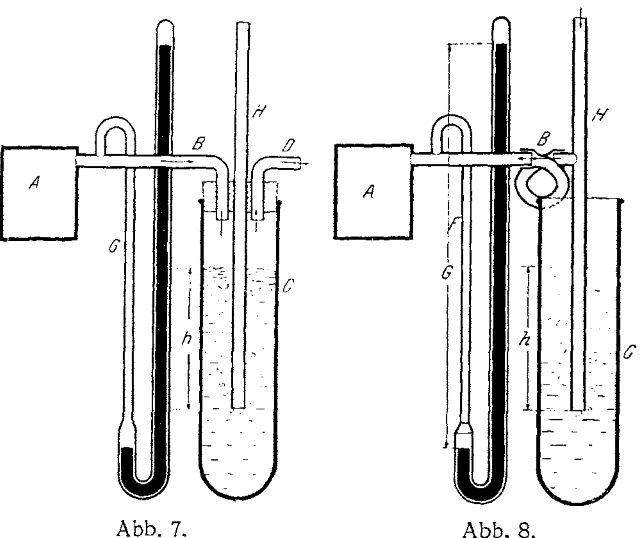


Abb. 7. Druckregler von RABE. Abb. 8. Druckregler von RABE.

An Stelle der Luft benutzt SCHELLER (*Chem.-Ztg.* **1913**, 917) einen Wasserstrom mit Überlauf, um den normalen Druck im Destillationsraum herzustellen; doch eignet sich sein Apparat nur für niedrigere Luftdrucke und für Destillationen, die nicht mit Gasentwicklung verbunden sind, während bei den Apparaten RABEs die Gasentwicklung keine Rolle spielt; ja sie können gerade für chemische Prozesse angewendet werden, die mit Gasströmungen verknüpft sind. Auch kann in ihnen jeder

beliebige Druck hergestellt und aufrechterhalten werden, wenn das Barometer durch ein offenes Manometer ersetzt wird. Die Eintauchtiefe h entspricht dann der Manometeranzeige.

1. *c)* Druckregler für Luft und andere Gase von mittlerem Druck. Hierher gehören in erster Reihe die Leuchtgasdruckregler (vgl. auch Leuchtgas). Bekanntlich wird der Gasdruck in den Leitungen bereits durch das Gewicht der Gasbehälterglocke geregelt, die mehr oder weniger in die Absperrflüssigkeit eintaucht. Doch muß ständig mit wechselndem Druck gerechnet werden, da einmal das Gewicht der Glocke von der Eintauchtiefe abhängig ist und zweitens die Reibung in den Leitungen Druckverluste ergibt. Es würde aber durchaus unrentabel sein, so weite Leitungen anzuwenden, daß auch bei stärkstem Gasverbrauch kein wesentlicher Druckabfall eintritt. Man verwendet daher Druckregler für die die Gasanstalt verlassenden Gase. Die Regler zerfallen in trockene und nasse. Bei ersteren wird eine mit einem Gewicht belastete Membran, meist aus Leder bestehend, durch den Gasdruck von ihrer Auflage abgehoben und drosselt hierdurch den Zugang zum Membranraum so weit ab, daß ein der belasteten Membran entsprechender Gasdruck sich herstellt. Sinkt infolge Gasabströmung der Druck des Membranraums, so senkt sich die Membran und gibt größeren Gaszugang frei.

Man unterscheidet Druckregler für Einzelflammen, Wohnungen, Einzelbezirke und ganze Gemeinden. Bei Einzelflammenregelung benutzt man einfache Konusventile und Glocken oder Membranen, wie beim Gasdruckregler von MOITESSIER.

Der STOTTsche Gasregler besteht, wie die Abb. 9 zeigt, aus einem Doppelventil D, das von der Glocke B vermittels der Stange E bedient wird. Die Glocke B taucht in einen ringförmigen, mit Quecksilber angefüllten Verschluß und wird durch die Gewichte A belastet. Der Gaseintritt erfolgt unten oder seitlich rechts, der Austritt seitlich links. Der auf der Austrittsseite lastende Druck überträgt sich auf die Glocke B und demgemäß auf das Doppelventil D. Infolge seiner einfachen und zuverlässigen Bauart hat sich der STOTTsche Regler gut eingeführt.

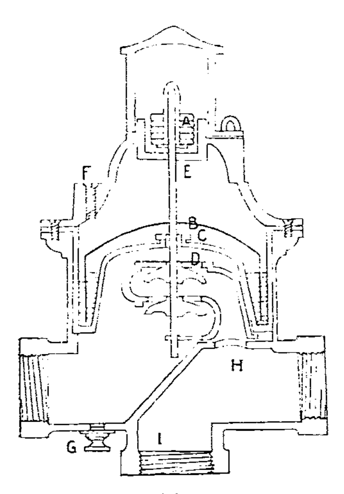


Abb. 9.
STOTTscher Gasdruckregler.

Bei Einzelflammenregelung benutzt man wegen der verhältnismäßig geringen Durchgangsmenge anstatt der Doppelventile einfache Konusventile als regelnden Teil für genauere Einstellung die Glocke, doch auch Membran. Besondere Beachtung verdienen die Regler von ELSTER und TIEFTRUNK, da sie die Gasgeschwindigkeit direkt regeln, indem sie den Gasdruck auf beide Seiten des Reglerteils, also der Glocke oder Membran, einwirken lassen und hierdurch den Zutritt verstellen.

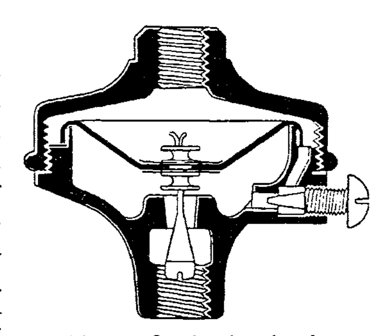

Abb. 10. Gasdruckregler der GASMESSERFABRIK MAINZ, ELSTER & Co.

Abb. 10 zeigt die Ausführung der GASMESSERFABRIK MAINZ, ELSTER & Co. speziell für Straßenflammen. Als Reglerteil wird eine Membran benutzt, welche auf beiden Seiten vom Gas umspült wird und, solange kein Durchgang stattfindet, durch ihr Eigengewicht den Verschlußkonus des Gaseintritts geöffnet hält. Strömt dagegen Gas durch den Apparat hindurch, so entsteht durch die Drosselung der Übergangsleitung vom Raum unterhalb der Membran zum Raum oberhalb derselben eine Druckdifferenz, die als Durchbiegung der Membran nach oben zum Ausdruck gelangt und den Verschlußkonus der Eintrittsleitung anhebt. Die hierdurch verminderte Gaszufuhr beeinflußt die Druckdifferenz zu beiden Seiten der Membran, und so ergibt sich ein Gleichgewichtszustand, d. h. eine Gasgeschwindigkeitsregelung, die durch die Drosselschraube der Übergangsleitung für beliebige Gasmengen eingestellt wird. In ähnlicher Weise wirkt der Regler von TIEFTRUNK, der in den Fuß des Bunsenbrenners eingebaut wird.

Die gewöhnliche Ausführung für Bezirksregler gibt Abb. 11 an.

Sie stellt einen PINTSCH-Membranregler dar, wobei a die mit Gewichten c belastete Membran und b ein Doppelventil ist; d dient als Schutzkappe. Zwischen Ventil b und Membran a befindet sich eine Zwischenwand e mit Lederdichtung; eine besondere kleine Umgangsleitung (gestrichelt gezeichnet) überträgt den Ausgangsdruck auf die Membranunterseite, wodurch ein gleichmäßiger und

ruhiger Gang des Reglers gesichert wird. Da das Ventil *b* direkt an der Membran *a* hängt, das ganze Reglersystem sich also in einem Schwebezustand befindet, veranlassen selbst die kleinsten Druckänderungen bereits Regelung, und daher ist der Regler sehr empfindlich. Er reduziert einen Druck von 3 *Atm.* herab bis auf 40 *mm* Wassersäule. Bei hohen Vordrücken wird vorteilhaft eine Hebelübersetzung zwischen Membran *a* und Ventil *b* eingeschaltet. Auch kann mittels eines Hebels ein einsitziges Eintrittsventil bedient werden, was besonders bei Hochdruck zur Geltung kommt. Solche Ausführungen rühren von PINTSCH und SCHÄFFER & BUDENBERG her. Gewöhnlich wird dann ein Sicherheitsventil vorgesehen, falls bei Nullkonsum infolge Zwischenlagerung von Staub oder Kondensationsprodukten bei dem großen Übersetzungsverhältnis kein vollkommen dichter Abschluß erreicht wird.

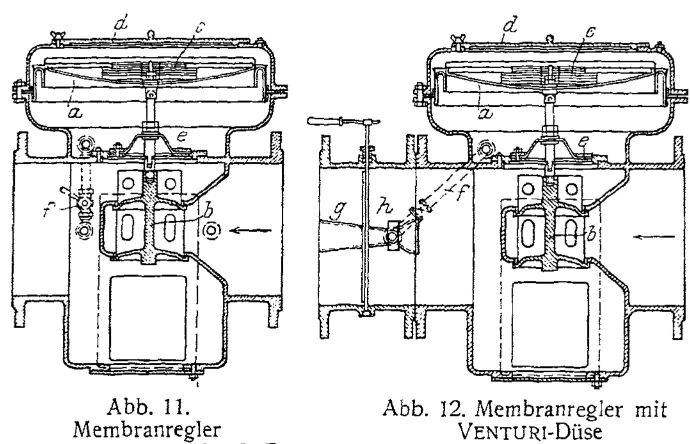


Abb. 11. Membranregler der J. PINTSCH A. G., Berlin. Abb. 12. Membranregler mit VENTURI-Düse

a Membran; *b* Doppelventil; *c* Gewichte; *d* Schutzkappe; *e* Zwischenwand; *f* Umgangsleitung; *g* Venturirohr; *h* Drosselung.

Ist mit größerem Druckverlust in der Verbrauchsleitung zu rechnen, so wird von PINTSCH eine VENTURI-Düse in die Ableitung eingeschaltet, die am Ausgange des Reglers eine Druckerhöhung hervorruft, die dem gleichen Gesetz folgt wie der Druckverlust im Rohrnetz. Mithin erhöht sich der Ausgangsdruck bei steigender Gasabgabe, und praktisch wird der Gasdruck an bestimmten Punkten des Verteilungsnetzes konstant gehalten. Hierzu wird, wie Abb. 12 zeigt, die Umgangsleitung *f* der Abb. 11 an die engste Stelle des Venturirohres *g* angeschlossen und überträgt ihren Druck auf den Raum zwischen Membran *a* und Zwischenwand *e*. Eine einstellbare Drosselung *h* zwischen VENTURI-Düse *g* und Rohrwand beeinflußt den Druck an der engsten Stelle der VENTURI-Düse und dieser wieder vermittels der Membran *a* die Durchgangsmenge.

Bei der Gasförderung durch Pumpen, die nicht ständig arbeiten, kann man eine selbsttätige Umgangsregelung benutzen, die mit der Ausschaltung der Pumpe in Wirksamkeit tritt.

PINTSCH (Abb. 13) sieht zu diesem Zwecke eine Umgangsleitung vor, welche ein Umgangsventil *b* enthält. Dieses besteht aus der nach unten sich öffnenden Kappe *g*, die an der Membran *h* aufgehängt ist. Oberhalb der Membran *h* mündet das Rohr *d*, welches unmittelbar vor der Pumpe *a* hinter der Stauscheibe *c* abgezweigt ist. Es entsteht daher ein Unterdruck oberhalb der Membran *h*, der die Kappe *g* fest gegen den Ventilsitz drückt, solange die Pumpe arbeitet. Kommt sie aber zum Stillstande, so ist auf beiden Seiten der Membran *h* der gleiche Druck, und diese fällt durch ihr eigenes Gewicht herab und öffnet die Kappe *g* vollständig, so daß freier Durchgang entsteht.

Die Fernversorgungsanlagen der Gaswerke haben diese vor durchaus neue Aufgaben gestellt, die nur mit Hilfe der Druckregelungsvorrichtungen gelöst werden können. Hat z. B. eine Gasanlage einen großen Bezirk zu bedienen, der aus Gasbehältern und Einzelbezirken besteht, so entsteht eine Schwierigkeit dadurch, daß die Bezirke vorweg gespeist werden müssen und die Gasbehälter nur den Überschuß erhalten. PINTSCH sieht hierfür Membran-Umlaufregler nach Abb. 14 vor, bei denen erst dann der Zutritt zu den Gasbehältern freigegeben wird, wenn ein gewisser Maximaldruck überschritten wird.

a Pumpe; *b* Umgangsventil; *c* Staurohr; *d* Verbindungsrohr; *e* Zuleitung; *f* Ableitung; *g* Kappe; *h* Membran; *i* Deckel.

Abb. 13. Selbstwirkendes Umgangsventil der J. PINTSCH A. G., Berlin.

Hierzu wird ein auf den Membranregler aufgesetzter Steuerregler *c* verwendet, welcher von der Eintrittsstelle des Membranreglers aus durch die Leitung *g* auf die mit besonderem Gewicht *e* belastete Steuerreglermembran *d* einwirkt und bei hinreichendem Druck ein Ventil *f* anhebt, das den Zutritt des Druckes der Austrittsseite *h* auf die Oberseite der Membran *a* des Membranreglers freigibt. Hierdurch wird die auf der Unterseite *k* dem Eintrittsdruck unterliegende Membran *a* angehoben

und läßt so viel Gas durch das zweisitzige Ventil *b* strömen, bis der Überdruck unterhalb der Steuerreglermembran *d* unter einen gewissen Wert sinkt und das Verbindungsventil *f* der Austrittsseite sich schließt und damit Druckausgleich der Räume ober- und unterhalb *i*, *k* der Membran *a* entsteht. Infolgedessen schließt sich das zweisitzige Durchtrittsventil *b*. Tatsächlich geht die Ventilverstellung nicht ruckartig vor sich, sondern es entsteht ein Schwebezustand, der den jeweiligen Druckverhältnissen das Gleichgewicht hält, also meist ständig eine bestimmte Gasverteilung zwischen den Gasometern und den Einzelbezirken vornimmt.

Ein anderer Membranregler wird nach PINTSCH mit Drehschieber derartig verbunden, daß er nur so lange den Durchgang zum Gasometer freigibt, wie die Glocke das Gas noch aufzunehmen vermag. Hierzu dient ein Drehschieber, der bei niedrigem Gasometerstand einen Druckausgleich zwischen den beiden Seiten der Membran herstellt und damit den Gasdurchgang freigibt. Komplizierter sind die Vorrichtungen zur Druckwellenerzeugung in den Rohrnetzen mit ihren Unterteilen und Schaltungen, Probleme, die aber restlos gelöst sind. Von PINTSCH werden Zusatzschaltungen, wie Steuerregler und Untermembranschalter, hierfür verwendet, Vorrichtungen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann.

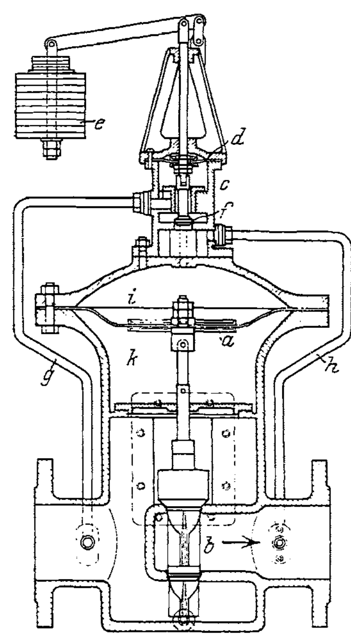


Abb. 14. Membran-Umlaufregler mit Steuerregler der J. PINTSCH A. G., Berlin.
a Membran; *b* Zweisitziges Ventil; *c* Steuerregler; *d* Steuerreglermembran; *e* Gewichte; *f* Ventil; *g* Leitung für Gaseintritt; *h* Leitung für Gasaustritt; *i* Oberseite der Membran; *k* Unterseite der Membran.

1. *d)* Druckregler für Luft und andere Gase von Hochdruck. Sie sind in der letzten Zeit

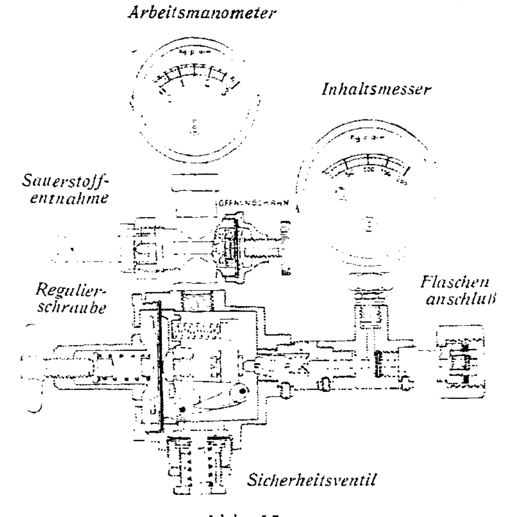


Abb. 15.
S-Automat der SAUERSTOFFABRIK BERLIN.

besonders wichtig für komprimierte Gase geworden. Leuchtgas, Blaugas, Fettgas, Acetylen dissous u. s. w. werden zur Beleuchtung von Bojen, Signallaternen, Waggons, Schiffen u. s. w. vielfach erst verwendet, seitdem es gelungen ist, vollkommen zuverlässige Druckregler, die selbst den ungünstigsten Witterungs- und Verkehrsverhältnissen gegenüber standhalten, herzustellen. Hierfür werden gewöhnlich Membranen mit genügend großer Durchbiegung verwendet, die, im reduzierten Druckraum stehend, durch Hebelwerke auf das Hochdruckventil einwirken, das zum Teil unter Federbelastung steht. In dieser Weise sind die Druckregler von PINTSCH für Waggons und Bojen gebaut, speziell für Hängeglühlicht.

Für Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Luft u. s. w., die bis auf 200 *Atm.* zusammengepreßt und aus den Behältern direkt entnommen werden, ist die jederzeitige Einstellung auf bestimmten Ausströmungsdruck erforderlich sowie noch besonders für Sauerstoff die Sicherheit gegen das Ausbrennen.

Weit verbreitet ist der S-Automat „Triumph" der SAUERSTOFFABRIK BERLIN, der in Abb. 15 dargestellt ist. Das Gas wird durch eine Hartgummiplatte verschlossen gehalten, welche durch geeignete

Hebelübersetzung mit einer Membran verbunden ist, die mittels Feder und Stellschraube belastet werden kann. Der Ventilaustritt ist so massig gehalten, daß beim Ausströmen keine schädliche Erwärmung eintreten kann. Ein besonderes Sicherheitsventil sorgt für Abführung bei geschlossener Ableitung. Sämtliche Teile sind sehr kompakt gebaut und gestatten daher sogar die Regelung kleiner Gasströme unabhängig vom Anfangsdruck. Bei den hohen in Betracht kommenden Drucken ist besondere Aufmerksamkeit auf das Material der Wandungen und Reglerteile gerichtet, um stete Betriebssicherheit zu erwirken, auch unter den erschwerenden Umständen, daß für Sauerstoff die Apparate vollständig öl- und fettfrei sein müssen. Vor Eintritt in den Druckregler werden die Gase durch Siebe filtriert.

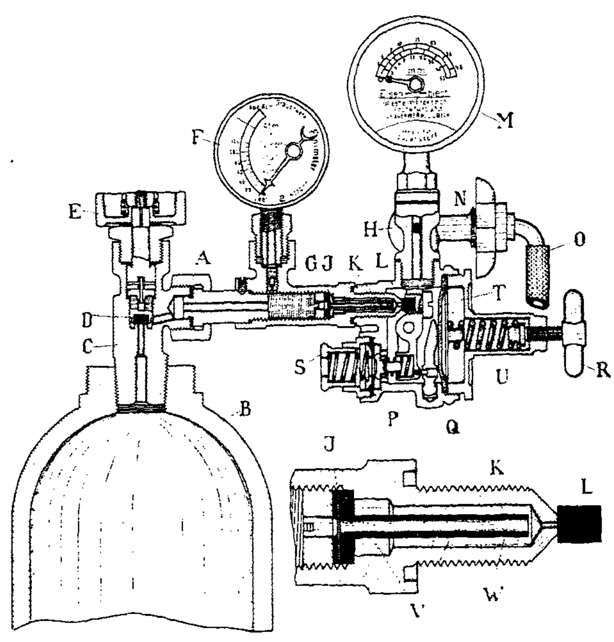


Abb. 16. Reglerventil des DRÄGERWERKS LÜBECK.

In ähnlicher Weise ist das Reglerventil des DRÄGERWERKS LÜBECK konstruiert, wie Abb. 16 zeigt. Das komprimierte Gas wird nach Passieren des Siebes *J* durch die Hartgummiplatte *L* abgeschlossen, welche durch das Hebelwerk verstellt wird, das mit der Membran *T* in Verbindung steht. Diese wird durch die Feder *U* belastet und mit der Schraube *R* eingestellt. Zum Schutze gegen Ausbrennen (bei Sauerstoff) ist in die Austrittsleitung *K* ein Rohr *W* eingebaut, welches etwa entstehende Erwärmung in den Ringraum *V* überleitet, dessen große Metalloberfläche die Hitze unschädlich macht. Das Sicherheitsventil *S* sorgt für Ableitung etwa entstehenden Überdrucks. Sämtliche Einzelteile sind daraufhin durchgebildet, daß selbst bei längerem Gasverbrauch die Druckregelung konstant bleibt. Die Druckregler für komprimierte Gase sind für die autogene Metallbearbeitung und für Rettungszwecke – um nur einige Verwendungen herauszugreifen – von höchster Wichtigkeit.

2. *a)* Druckregler für Dampf von Niederdruck. Sie verwandeln Dampf von bis zu 12 *Atm.* Druck in Niederdruck von 1 – 0 *Atm.* Hierfür sind alle mit Reibung verknüpften Reglerteile nicht zu gebrauchen. KAEFERLE, Berlin (*D. R. P.* 181 734), verwendet daher eine Quecksilbersäule, die entsprechend dem gewünschten Niederdruck in ihrer Höhe verstellt wird.

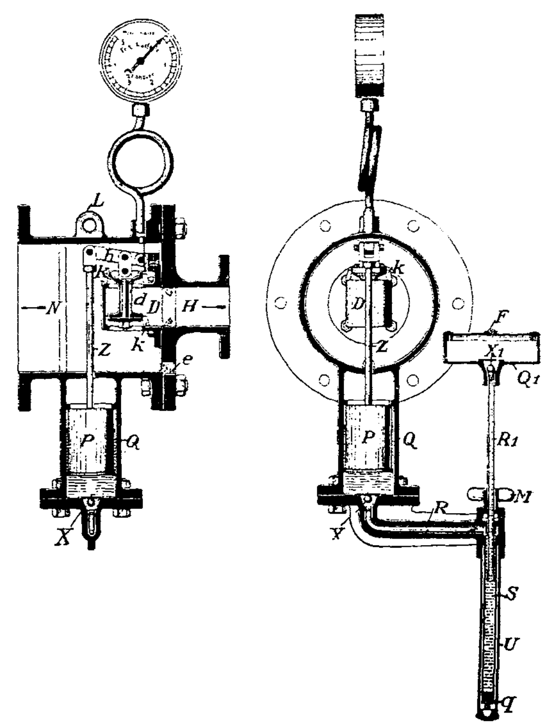


Abb. 17. KAEFERLEscher Druckregler.

Abb. 17 stellt zwei zueinander senkrechte Schnitte dar. Der rechte Schnitt läßt die Quecksilbermanometerausführung genau erkennen. Das Manometer besteht aus den beiden Zylindern Q und Q_1, die durch die Leitung R, R_1 miteinander verbunden sind. Zylinder Q_1 ist in seiner Höhenstellung veränderlich, indem das Rohr R_1 in der Stopfbüchsenschraube *M* festgeklemmt werden kann und somit in das Rohr *S* mehr oder weniger tief eintaucht. *U* ist ein Schutzrohr für das Rohr *S* und *q* die Ablaßschraube für das Quecksilber. Zur Vermeidung von Quecksilberverlusten dienen die Rückschlagventile X und X_1, das erstere, um zu plötzlicher Drucksteigerung zu begegnen, das letztere, um bei Vakuumbildung den Lufteintritt fernzuhalten. Im Zylinder *Q* befindet sich der Schwimmer *P*, der mit der Stange *Z*, Gelenkknopf *k* und dem Hebel *h* das Doppelventil *d* betätigt und somit den Dampfeintritt *H* regelt. Die Schwankungen des Niederdrucks in *N* wirken auf die Quecksilbersäule

in Q ein und ergeben daher eine äußerst feine Regelung. Die Einstellung auf den gewünschten Niederdruck erfolgt allein durch Heben oder Senken des Zylinders Q_1. Deckel F soll das Verdunsten des Quecksilbers verhindern, während der Zylinder Q, besonders bei überhitztem Dampf, so tief gelegt werden muß, daß sich über ihm eine hohe Schicht Wasser bildet. Bei sehr kleinen Dampfmengen und bei sehr hohem Druck werden anstatt des Doppelventils Nadelventile verwendet, die besser abdichten.

Von besonderer Empfindlichkeit ist das *I. G.*-Reduzier-Ventil (Abb. 18), Bauart HOFMANN, von SCHÄFFER und BUDENBERG, Magdeburg, bei welchem eine Gummimembran durch den Druck einer statischen Quecksilbersäule beeinflußt wird, wodurch jede Stopfbüchsen- und Zapfenreibung vermieden wird.

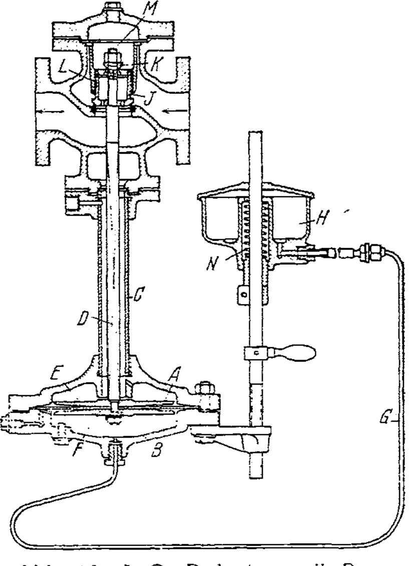


Abb. 18. *I. G.*-Reduzierventil Bauart HOFMANN von SCHÄFFER und BUDENBERG, Magdeburg.

Das Quecksilber wirkt auf ein unter der Membran A befindliches Wasserkissen B, während oberhalb der Membran ein längeres mit Wasser gefülltes Rohr C angeordnet ist. Die Membran A bleibt infolgedessen ständig kühl. Sie liegt zwischen zwei mit der Spindel D fest verbundenen Eisenplatten E und F, an die sie sich bei geringem Überdruck oder Unterdruck anschmiegt, und überträgt den Druck auf die Spindel D. Das Quecksilber wird durch ein enges Stahlrohr G mit einer Schale H verbunden, die auf etwa $^3/_4$ des beabsichtigten reduzierten Druckes eingestellt wird, also bei 6 *kg/cm²* auf 4,5 *m*. Zum Abschluß dient ein Kolben J und ein Hilfskegel K. Der Kolben J wird in der Buchse L ganz leicht geführt, sodaß er sich nicht festsetzen kann. Infolgedessen gelangt stets etwas Dampf in den Raum M über dem Kolben und entweicht von dort durch den Hilfskegel K nach der Niederdruckseite. Hierdurch wird der Kolben J entlastet. Hört die Dampfentnahme auf, so schließt sich zuerst der Kolben J und sodann der Hilfskegel K. Der Druck in dem Raum M steigt und drückt beide Kegel fest auf ihre Sitze, wodurch das Ventil mit großer Kraft geschlossen gehalten wird. Wird wieder Dampf entnommen, so öffnet sich zunächst der Hilfskegel K, der Kolbenkegel wird entlastet und folgt widerstandslos dem Reguliervorgang. Durch die Lagerung der Schale H auf einer Spiralfeder N wird die Quecksilberhöhe stets gleichgehalten, da entsprechend der Gewichtszunahme die Schale mehr belastet wird und daher tiefer sinkt. Das *I. G.*-Reduzier-Ventil kann auch als Frischdampfzusatzventil, Überströmventil und für Gase und Flüssigkeiten dienen. Das Material richtet sich nach dem Druck und der Temperatur. Sitze und Kegel bestehen aus nichtrostendem Stahl.

Die METALLWERKE NEHEIM sehen von Quecksilber ab und bringen oberhalb des eigentlichen Reglers — eines hohlen Schwimmers mit Doppelventil für den Dampfeintritt — einen Wasserbehälter an, der das durch den Niederdruckdampf verdrängte Wasser aufnimmt. Auch hier läßt sich durch Verstellung des Gegendruckgefäßes der Niederdruck beliebig einstellen.

Den öfters unbequemen Aufbau des Gegendruckgefäßes sucht das NIEDERRHEINISCHE EISENWERK DÜLKEN durch einen ebenfalls im Niederdruckraum beeinflußbaren Dehnungskörper zu umgehen, der das Dampfübertrittsdoppelventil regelt. Der Niederdruck kann während des Betriebes durch Verschiebung des Belastungsgewichtes verstellt und z. B. je nach der Ausführung bis auf 0,02 *Atm.* herab eingestellt werden. Die Genauigkeit hängt in erster Reihe von der Elastizität des Dehnungskörpers ab, mag im übrigen der Hochdruck oder die Dampfentnahme in den weitesten Grenzen schwanken.

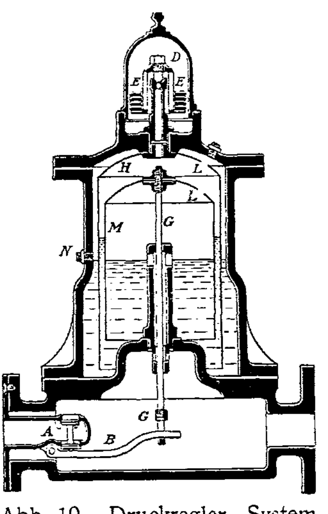


Abb. 19. Druckregler, System ROYLE.

Die beschriebenen Ausführungen bedürfen eines Sicherheitsventils im Niederdruckraum, damit bei zu geringer oder ganz aufgehobener Dampfentnahme durch die Undichtigkeiten des Ventils kein Überdruck entsteht. ROYLE hat daher das Sicherheitsventil in engen Zusammenhang mit dem Druckregler gebracht, indem er ständig eine geringe Dampfmenge aus dem Niederdruckraum abführt und hierdurch die Regelung beeinflußt.

Nach ROYLEs System benutzt REISERT, Köln-Braunsfeld, eine Tauchglocke M (Abb. 19) als Reglerorgan, welche eine kleine Öffnung L für den Dampfdurchtritt vom Niederdruckraum zum belasteten Sicherheitsventil D aufweist. Der Dampf tritt bei A ein, geht durch die Durch-

bohrungen und den Spielraum für die Spindel G in das Innere der Haube M, von da durch das Loch L in die Haube H und dann durch die in den Raum D führende hohle Spindel nach Öffnung des Sicherheitsventils in den Raum D. Die Stellung der Tauchglocke M hängt nun von der Ausblasmenge des Sicherheitsventils D ab. Je mehr Dampf daselbst entweicht, umsomehr staut sich der durch L entweichende Dampf unterhalb der Glocke M, und umso höher wird das hiermit verbundene Doppelventil A mittels der Stange G und des Hebels B gehoben. Hiermit verschließt es sich aber, der Dampfaustritt aus D hört auf, die Glocke M sinkt, und somit stellt sich eine Regelung ein, bei der die Glocke und somit das Ventil A eine bestimmte Stellung einnehmen. Die Druckeinstellung erfolgt durch die Gewichte E. Die Regelung ist äußerst empfindlich, da schon sehr geringe Druckunterschiede die Stellung der Glocke M beeinflussen. Der Mantel H dient zur weiteren Erhöhung der Empfindlichkeit, da er als Dampfmantel die Glocke M schützt. Bei einer anderen, mehr für höhere Drucke in Frage kommenden Ausführung wird die Tauchglocke M durch eine sich lose in einem Zylinder bewegende Scheibe ersetzt, der Aufbau wird hierdurch kompakter, aber die Empfindlichkeit geringer, was bei höheren Drucken nicht so sehr ins Gewicht fällt.

Es mag hier noch auf eine Konstruktion von DREYER, ROSENKRANZ & DROOP hingewiesen werden, die später besprochen wird.

2. *b)* Druckregler für Dampf von mittlerem und höherem Druck. Sie benutzen als Reglermittel 1. Kolben, 2. Membranen, 3. Kombinationen beider. Kolben und Membranen werden gewöhnlich durch den Niederdruck nach außen gedrückt, bis sie mit dem äußeren Gegendruck, der Gewicht, Feder oder sonstige

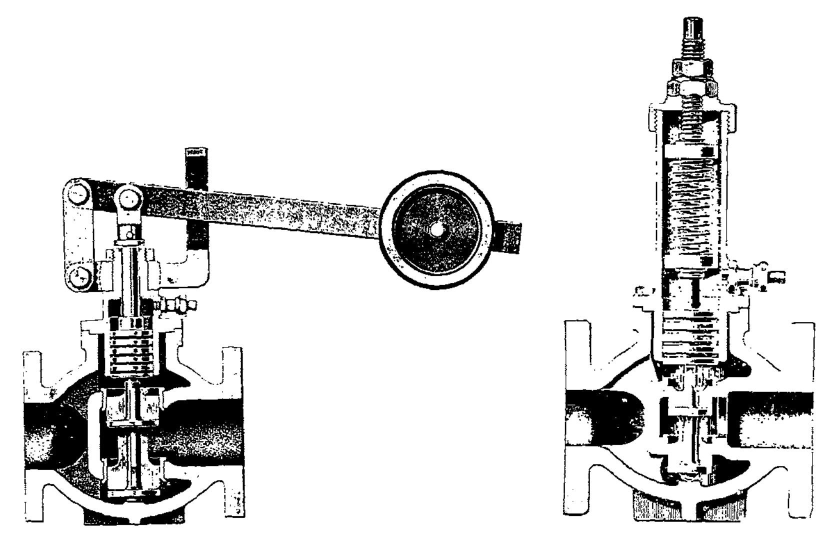


Abb. 20 und 21. Druckregler von SCHÄFFER & BUDENBERG, Magdeburg.

Belastung sein kann, in einen Gleichgewichtszustand kommen. Der Kolben muß sehr gut eingeschliffen sein; meist wird er gelidert, doch muß seine Dichtungshülse den gleichen Temperaturverhältnissen ausgesetzt sein, um Reibungen zu verhüten; man läßt sie daher vielfach in den Dampfraum hineinragen, damit sie von der Rückseite umspült wird. In vielen Fällen verzichtet man übrigens auf dichten Abschluß des Kolbens, wie später besprochen wird, und benutzt gerade die Undichtigkeit zur Dämpfung bzw. Unterstützung der Druckregelung.

Eine einfache Ausführung von SCHÄFFER & BUDENBERG, Magdeburg, ist in Abb. 20 dargestellt. Der Dampf tritt von rechts durch das Doppelventil in die Niederdruckleitung, welche mit dem gelidierten, gewichtsbelasteten Kolben verbunden ist. Jede Druckveränderung des Niederdruckraumes wirkt auf den Kolben und somit auch auf das Doppelventil ein, das mit ihm gekuppelt ist. In der Abbildung ist das Ventil vollkommen geöffnet. Steigt der Druck im Niederdruckraum, so wird es mehr geschlossen. Ein Röhrchen oben rechts führt den oberhalb des Kolbens sich verdichtenden Dampf ab. Abb. 21 zeigt das gleiche Ventil mit Federbelastung des Steuerkolbens; die Feder kann durch eine Schraube verstellt werden. Bei dem ersten Ventil kann eine Ölbremse am verlängerten Hebelarm angebracht werden, falls mit plötzlichen Druckänderungen zu rechnen ist. Die Abbildungen zeigen die Anordnung des Kolbenmantels im Dampfraum. Das Ventil, das in ähnlicher Ausführung auch von C. W. JULIUS BLANCKE & Co. angefertigt wird, ermöglicht Reduktion von z. B. 12 auf 8 oder von 4 auf 2,5–1 *Atm.*

Der Steuerkolben kann auch in den Hochdruckraum verlegt werden, falls er dieselbe Fläche wie der Abschlußkegel des Durchtrittsventils erhält. In diesem Falle

wirkt nämlich der Hochdruck auf beide Flächen im entgegengesetzten Sinne und entlastet daher das Durchtrittsventil. Druckregler dieser Art haben den Vorteil, daß sie bei Nichtentnahme von Dampf durch eine besondere Spindel vollkommen abgeschlossen werden können und beim Hochschrauben sofort wieder normal wirken.

Die Konstruktion von BOBB & REUTHER, Mannheim-Waldhof (Abb. 22), zeigt dies näher an. Der von rechts eintretende Dampf trifft auf das einsitzige Ventil, das geschlossen ist. Unterhalb desselben ist ein abgefederter Kolben angeordnet, der in einem dampf- bzw. wasserumspülten Mantel sich bewegt. Der von dem Dampfweg etwas abgesonderte Teil ist ständig mit Kondenswasser angefüllt, welches durch ein Röhrchen abgeführt wird. Wird das Ventil durch Hochschrauben der Spindel in Tätigkeit gesetzt, so wirkt die einstellbare Spiralfeder auf den Kolben ein und hebt ihn so weit, bis sich der Kolben im Gleichgewichtszustande mit dem Dampfdruck des Niederdruckraumes befindet. Denn dieser wirkt auf die Oberseite des Ventilkegels und somit auch auf den damit verbundenen Steuerkolben ein, während der Hochdruck ohne Wirkung auf die Ventilverstellung bleibt, da er auf Ventilkegel und Kolben im entgegengesetzten Sinne wirkt. Die Regelung ist also allein abhängig vom Niederdruck und kann durch die Spiralfeder eingestellt werden. Je mehr die Feder gespannt wird, umso höherer Druck stellt sich im Niederdruckraum her, und umgekehrt.

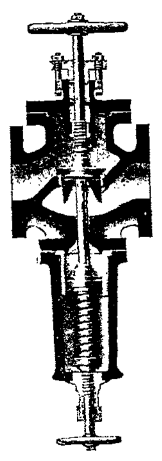


Abb. 22. Druckregler von BOPP & REUTHER.

Das Druckreduzierventil, das mit Gewichtsbelastung auch von C. W. JULIUS BLANCKE & CO. angefertigt wird, hat die gleiche Leistungsfähigkeit, wie oben angegeben.

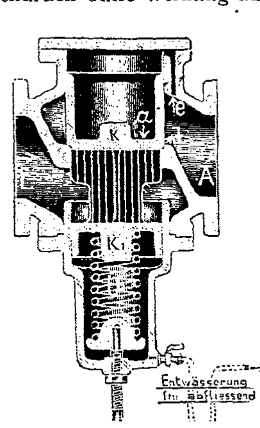


Abb. 23. Druckreduzierventil von SCHEER & CIE.

Auf ähnlichem Prinzip beruhen die Reduzierventile von ROYLE, welche REISERT und BOPP & REUTHER anfertigen. Jedoch ist hier der Gegenkolben sowie die Federbelastung nach außen verlegt und die Festklemmung des Kolbens an der Kolbenwandung durch besondere Isolierung verhindert. Die äußerliche, leicht bestimmbare Federspannung drückt gleichzeitig auf das Sicherheitsventil, das bei Drucküberschreitung abbläst.

Einen vollständig dichten Abschluß des Ventils erzielen C. F. SCHEER & CIE., Feuerbach-Stuttgart, durch einen Doppelkolben nach Abb. 23, wovon der eine K zum Verschluß bei J, der andere K_1 infolge seiner Federbelastung U als Steuerkolben dient. Ein kleiner Kanal e überträgt den Niederdruck auf die obere Seite a des Kolbenventils K. Da K und K_1 gleiche Querschnitte haben, hat der Hochdruck keinen Einfluß auf die Stellung des Ventils K, wohl aber der durch e auf a übermittelte Niederdruck sowie die ihm entgegenarbeitende Feder U. Bei zu niedrigem Druck im Niederdruckraum wird daher das Ventil K geöffnet, bei zu hohem geschlossen. Der Kanal e bildet, da er den Niederdruck nur allmählich überträgt, eine vorzügliche Dämpfung bei der Regelung. Das Ventil ist auch für Wasser und Luft zu verwenden.

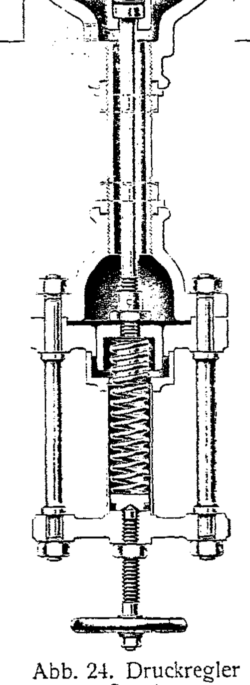


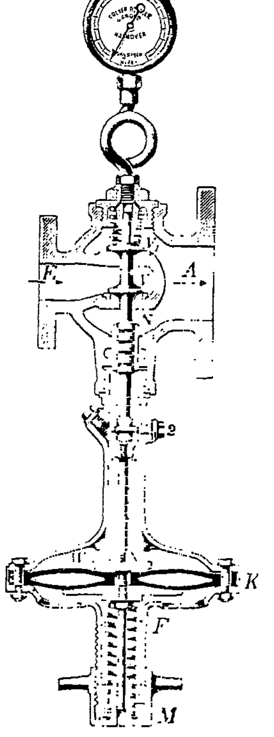
Abb. 24. Druckregler von SCHÄFFER & BUDENBERG.

Die **Membranregler** benutzen meist widerstandsfähige Gummiplatten, die zum Schutze gegen die Dampfwärme mit Wasser überschichtet werden. Die Durchbiegung wird durch eine Außenplatte verhütet. DREYER, ROSENKRANZ & DROOP, Hannover, haben eine Kissenmembran eingeführt, d. h. eine kreisrunde Scheibe mit ringförmigem, unter geringer Spannung mit Glycerin gefülltem Hohlraum, die jahrelang haltbar ist. Man verwendet auch Metallmembranen, die gegenüber höheren Temperaturen widerstandsfähig sind, z. B. Nickellegierungen. Die Belastung erfolgt durch Gewichte oder Federn.

SCHÄFFER & BUDENBERG kombinieren die Membran mit Doppel- und Einfachventilen. Eine solche Ausführung ist in Abb. 24 dargestellt. Der Dampf tritt von links nach rechts über. Das Reglerventil ist durch eine Stange mit einer gleich großen Gegenplatte verbunden, die sich gegen eine abgefederte Membran legt. Hierdurch wird das Ventil gegenüber dem Hochdruckdampf entlastet, während der Niederdruck auf die obere Ventilseite einwirkt und durch die Membran bzw. deren

Federspannung Gegendruck erhält. Das Ventil öffnet sich also entsprechend dem Druck der Austrittsseite. Die Membran wird mit Wasser überschichtet. Anstatt der Feder kann auch ein nach oben drückendes Gewicht genommen werden.

Das Reduzierventil von DREYER, ROSENKRANZ & DROOP ist gemäß Abb. 25 folgendermaßen konstruiert. Das Doppelventil VV_1 ist mittels Stange mit der Kissenmembran K verbunden, die in der Erweiterung W zwischen den Flanschen ruht und durch eine durch Feder F getragene Platte abgefangen wird. Die Stange wird bei N geführt, durch die Führung tritt aber Kondenswasser nach unten zum Schutze der Membran K, die sich im Niederdruckraum befindet und somit entsprechend ihrer Durchbiegung den Dampfdurchtritt direkt regelt. Während die normale Ausführung für Hochdruck bis zu 20 *Atm.* und Niederdruck von 0,1—10 *Atm.* bestimmt ist, ist für niedere Drucke die besondere Form der Abb. 25 hergestellt worden, die bis 0,05 *Atm.* zu reduzieren gestattet. Dies wird durch eine Kissenmembran von sehr großer Fläche bewerkstelligt. Die Gestängeführung N wird bei Bedienung von Dampffässern auf ihrer unteren Seite durch eine besondere Leitung mit deren Dampfraum verbunden, damit erst dann der Niederdruck des Dampffasses auf den Regler einwirken kann, wenn sich dieser mit dem Dampfeintritt ausgeglichen hat. Man beschleunigt so den Dampfzutritt, ohne die Regelung, die für Dampffässer der Temperaturkonstanz wegen besonders wichtig ist, zu gefährden.



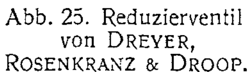


Abb. 25. Reduzierventil von DREYER, ROSENKRANZ & DROOP.

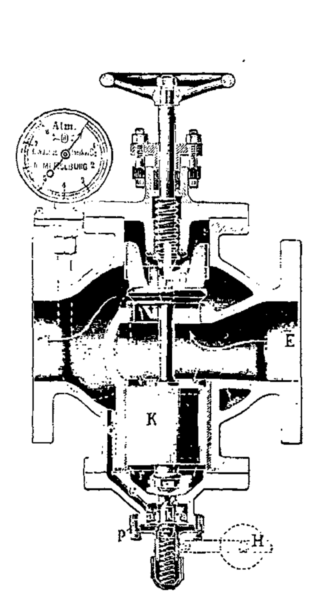


Abb. 26. Reduzierventil, System KUHLMANN.

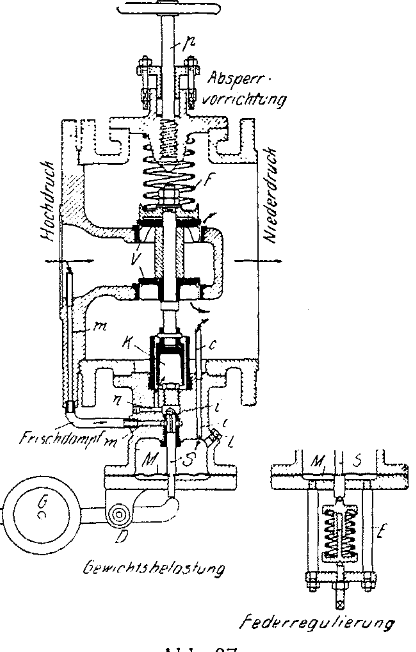


Abb. 27. Reduzierventil von S. F. SCHEER & CIE.

Häufig werden Kombinationen von Kolben und Membranreglern angewendet, die sich durch besondere Empfindlichkeit auszeichnen.

Das Reduzierventil, System KUHLMANN, hergestellt von C. W. JULIUS BLANCKE & CO., mag dies an Hand der Abb. 26 verdeutlichen. K ist ein nicht völlig dicht abschließender Kolben, der mit dem Ventil V auf der Hochdruckseite verbunden ist. Da er einen größeren Querschnitt als V hat, so drückt ihn der Hochdruck nach unten und schließt das Ventil V ab, falls der Raum r unterhalb des Kolbens mit dem Verbindungskanal c zum Niederdruckraum A in Verbindung steht. Wird jedoch der Stift k bis zum Abschluß des Raumes r vom Kanal c angehoben, so pflanzt sich der Hochdruck von E durch die Undichtigkeiten der Führung des Kolbens K bis in den Raum r fort und entlastet den Kolben. Infolgedessen drückt der Hochdampf das Ventil V von seinem Sitz und tritt in den Niederdruckraum A über. Hierdurch entsteht in A Druckerhöhung, die durch den Kanal c auf die Platte p einwirkt und den mit ihr verbundenen Stift k von der Durchgangsöffnung nach r abhebt. Der Raum r erhält so Niederdruck und der Kolben K eine teilweise Belastung, die eine Senkung und somit teilweise Schließung des Ventils V herbeiführt. Wie leicht ersichtlich, genügt schon eine minimale Durchbiegung der Platte p zur Bewegung des Stiftes k und somit zur Regelung des Dampfübertritts. Die Platte p wird durch eine Feder oder ein Gewicht auf den am Manometer ablesbaren verminderten Druck eingestellt. Der Anfangsdruck kann bis zu 12 *Atm.*, der Enddruck bis auf $^1/_{10}$ *Atm.* sich erstrecken, doch muß die Differenz zwischen den beiden über 2 *Atm.* betragen.

In ähnlicher Weise wenden S. F. SCHEER & CIE. eine Kombination von Kolben mit Membran an; jedoch verlegen sie den Kolben in den Niederdruckraum und kuppeln ihn mit einem feder-

belasteten Doppelventil. Der Kolben *K* (Abb. 27) schließt nicht völlig dicht und ist auf der Unterseite mit dem Hochdruckraum durch einen Kanal *m* verbunden, der durch ein Ventilchen *i*, das von der Membran *M* aus geregelt wird, unterbrochen werden kann. Die Membran *M* selbst steht durch den Kanal *c* mit dem Niederdruckraum in Verbindung. Der Hochdruckdampf tritt durch den Kanal *m* und das Ventilchen *i* unter den Kolben *K* ein, hebt ihn zur vollen Höhe und damit auch das Doppelventil *V*, so daß der Dampf auf die Niederdruckseite übertritt. In dem Maße, wie die Niederdruckseite Dampf erhält, steigt ihr Druck, die Membran *M* wird durch den Kanal *c* ebenfalls beeinflußt, biegt sich nach außen und schließt das Ventilchen *i*. Damit fällt die fernere Zufuhr von Hochdruckdampf zum Raum unterhalb des Kolbens *K* fort, und der daselbst befindliche Hochdruckdampf entweicht durch die Undichtigkeiten der Kolbenführung in den Niederdruckraum, und der Kolben *K* und mit ihm das Doppelventil *V* sinkt. Hierdurch fällt auch der Druck im Niederdruckraum, die Membran *M* steigt nach oben zurück, das Ventilchen *i* öffnet sich und gibt dem Hochdampf von neuem Zulaß zum Kolben und öffnet das Ventil *V*. So bewirken bereits sehr geringe Verbiegungen der Membran *M* die volle Öffnung des Doppelventils und regeln den Niederdruck äußerst präzis infolge der Momentsteuerung.

Die meisten der angeführten Dampfdruckreduzierventile lassen sich auch für Luft und andere Gase benutzen, doch fallen dann alle Vorrichtungen fort, die infolge der hohen Dampftemperatur geboten sind, wie Dampfmäntel für die Steuerkolben und Überschichtung der Membran mit Wasser u. s. w.

3. *a)* Druckregler für Flüssigkeiten von gewöhnlichem Druck. Die einfachste Vorrichtung ist ein Gefäß mit Überlauf unmittelbar an der Flüssigkeitsoberfläche oder in einem damit kommunizierenden Rohr, doch ist die Überlaufregelung mit Flüssigkeitsverlust verknüpft und nur bei Flüssigkeiten, wie Wasser, angebracht, die an und für sich geringen Wert besitzen. Anderenfalls müssen die Flüssigkeiten wieder aufgepumpt werden. Dieser Nachteil fällt fort bei Behältern, die mit Schwimmerventilen gespeist werden, d. h. mit Konusventilen oder Hähnen, die mit Schwimmern in Verbindung stehen und die Zuflußmenge entsprechend dem Sinken der Oberfläche regeln. Mechanische Vorrichtungen sind entbehrlich bei der MARIOTTEschen Flasche, welche die Veränderung der Flüssigkeitshöhe durch ein Eintauchrohr ausgleicht. Doch muß sie während der Druckregelung einen dicht verschlossenen Luftraum besitzen und kann daher ohne Unterbrechung der Regelung nicht nachgefüllt werden. Außerdem beeinflussen Veränderung der Temperatur und des Luftdrucks die Gleichmäßigkeit.

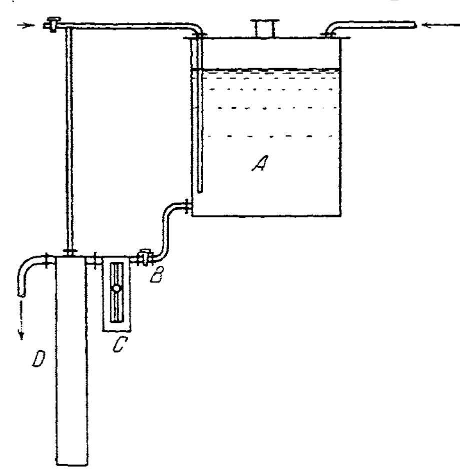


Abb. 28. Ablaufregler von RABE.

Von diesen Nachteilen frei ist der Ablaufregler von RABE (*D. R. P.* 418 716) (Abb. 28).

Bei ihm wird die Flüssigkeit eines offenen Behälters *A* vor dem Austritt über eine Kammer *D* geleitet, in der sie einem der Behälterhöhe entsprechenden, also mit ihr fallenden oder steigenden Gegendruck ausgesetzt wird, so daß sie tatsächlich stets mit gleichem Druck abläuft. Hierzu wird ein mit der Gegendruckkammer *D* in Verbindung stehender Luftstrom durch die Flüssigkeit des Behälters *A* geleitet, dessen Druck also dem Niveau entspricht. Ist z. B. das Behälterniveau zu Beginn 3 *m*, so wirkt ein Gegendruck von 3 *m* auf die Austrittsseite ein, und bei 1 *m* Niveauhöhe nur noch 1 *m* Gegendruck. Der Flüssigkeitsablauf wird daher unabhängig von der Behälterhöhe, er hängt allein ab von der Stellung des Regulierhahnes *B*. Die jeweilige Durchgangsmenge läßt sich vorteilhaft am Kontrollapparat von RABE *C* beobachten.

Das Prinzip des Ablaufreglers kann auch für die selbsttätige Mischung von Flüssigkeiten in einem bestimmten Verhältnis verwendet werden, unabhängig von der absoluten Menge. Auch hat es sich für die Druckregelung von Gasen gut bewährt.

3. *b)* und *c)* Druckregler für Flüssigkeiten von mittlerem und höherem Druck. Sie sind ähnlich den für Dampf verwendeten Druckreglern; jedoch können einige von ihnen ohne weiteres verwendet werden, z. B. der Apparat

von C. F. SCHEER & CO. (Abb. 23). DREYER, ROSENKRANZ & DROOP überziehen bei ihrem Kissenmembranregler (Abb. 25) den Doppelkegel des Doppelventils mit Weichgummi und sichern hierdurch einen völlig dichten Abschluß, was sonst sehr schwierig ist.

Speziell für Wasser konstruiert ist der Druckregler von C. W. JULIUS BLANCKE & CO., der hier abgebildet ist (Abb. 29). Er besteht aus einem völlig entlasteten Doppelventil *C*, *D*, das durch die Stange *E* miteinander gekuppelt und mit der Platte *F* verbunden ist, die mit Ledermanschettendichtung im Zylinder *G* abdichtet. Die gleiche Dichtung besitzt das Ventil *C*, während *D* als Scheibe die Dichtung enthält. Die Platte *F* wird durch die Feder *H* belastet und diese mit der Schraube *J* eingestellt. Die von *A* gegen das Doppelventil *C*, *D* stoßende Flüssigkeit übt keinerlei Wirkung aus; die Regelung erfolgt allein von dem Raume *B*, also der Austrittsseite aus, welche auf die Scheibe *F* drückt und entsprechend der Spannung der Feder *H* das Doppelventil *C*, *D* verstellt. Sinkt der Druck in *B* durch Wasserentnahme, so senkt sich die Scheibe *F* und öffnet das Doppelventil.

Der Druckregler hat den Vorteil, daß er umso dichter das Wasser abschließt, je höher der Druck ansteigt. Besondere Sicherheitsmaßregeln sind also nicht notwendig, um zu verhindern, daß der Hochdruck sich auf den Niederdruckraum überträgt; immerhin ist es bei allen Druckreglern geboten, schon weil geringe Unreinigkeiten stören können, ein Sicherheitsventil in die Niederdruckleitung einzuschalten, welches den Drucküberschuß bei Flüssigkeitsstillstand abführt.

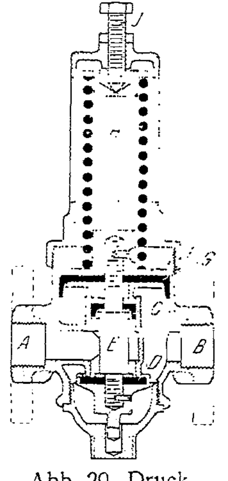


Abb. 29. Druckregler von C. W. J. BLANCKE & CO.

Hierzu ist nicht jedes Sicherheitsventil geeignet, sondern nur ein solches, welches sich entsprechend dem Überdruck voll öffnet, d. h. ein sog. Vollhubventil.

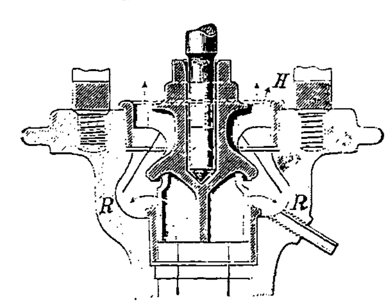


Abb. 30. Vollhubventil von DREYER, ROSENKRANZ & DROOP.

Ein Beispiel davon gibt Abb. 30 an, die Ausführung von DREYER, ROSENKRANZ & DROOP. Der Dampf strömt gegen das Ventil *I* und hebt es auf seinem gesamten Wege *RH* bis zum Vollhub, d. h. dem halben Radius, infolge der Höhlungen des Ventils und des Ventilgehäuses. Gleichzeitig wird dichter und stoßfreier Schluß gesichert. Bei Einstellung auf 5 *Atm.* beginnt z. B. das Abblasen sofort bei Erreichung dieses Druckes. Wird dieser absichtlich erhöht, so kann er höchstens auf 5,3 *Atm.* steigen, sinkt dann aber, da das Ventil sich voll öffnet, auf 5 *Atm.* zurück.

Den gleichen Effekt suchen J. W. JULIUS BLANCKE & CO. (*D. R. P.* 133 931 und 134 198) durch eine das Ventil umgebende Glocke zu erreichen, welche beim Anheben des Ventils mit hochgehoben wird und einen breiteren Durchgang herstellt.

Die Vollhubsicherheitsventile bilden bereits den Übergang zu der Klasse von Druckreglern, die die Abströmung beim Ansteigen des Druckes bewirken, d. h. die Überleitung von einem Raume, der einen bestimmten Druck nicht überschreiten soll, nach einem Raume, der unter niedrigerem Druck steht. Dies wird z. B. verlangt bei der Verwertung von Abdampf aus Dampfmaschinen für Heizzwecke oder bei Entnahme von Zwischendampf, d. h. von Dampf auf dem Wege von einem Zylinder nach dem folgenden, ohne daß der Dampfmaschinenbetrieb darunter leiden soll, ev. noch unter Zuführung von frischem Dampf, falls der Abdampf nicht ausreichen sollte. Handelt es sich um den einfacheren Fall, daß der Auspuffdampf nur insoweit in das Auspuffrohr gelangen soll, wie er für Heizzwecke nicht benötigt ist, so genügt die Anordnung eines Sicherheitsventils in der Auspuffleitung nicht, welches beim Überschreiten eines bestimmten Druckes sich öffnet; denn es würde stoßweise auspuffen und damit einen schädlichen Rückstoß auf die Dampfmaschine ausüben.

Dagegen eignet sich vorzüglich der Druckregler nach Abb. 31, welcher aus einem Doppelkolben *K* besteht, der in die Leitung von der Dampfmaschine zum Heizkörper *a b* eingeschaltet und mittels der Federn so belastet wird, daß er normalerweise die Öffnung *d* zum Auspuff absperrt. Steigt der Druck in *a b* an, so wird, da der untere Kolben durch die Öffnung *c* auch auf der unteren Seite Druck erhält, der Überdruck auf den oberen Kolben übertragen, der den Zutritt zum Auspuffrohr

freigibt, solange der Überdruck anhält. Die Regelung erfolgt stoßfrei, da die kleine Öffnung c den Druck nur allmählich auf die Unterseite übertragen kann. Um nun den Heizkörper unabhängig vom Maschinenabdampf zu machen, also auch dann mit Dampf gleichen Druckes zu speisen, wenn die Maschine stillsteht oder geringere Dampfmengen ausstößt, ist der Druckregler nach Abb. 32 konstruiert worden, der den beschriebenen Doppelkolben K mittels eines Hebels mit Frischdampfregelung in Verbindung bringt, die sofort eintritt, wenn der Druck infolge Mangels von Abdampf sinkt. Die Frischdampfzuführung wird durch ein ein-

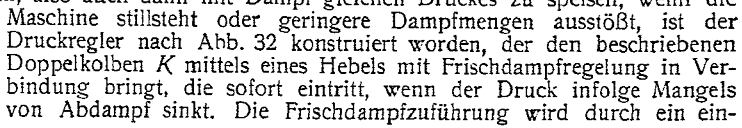


Abb. 31. Abdampfregler.

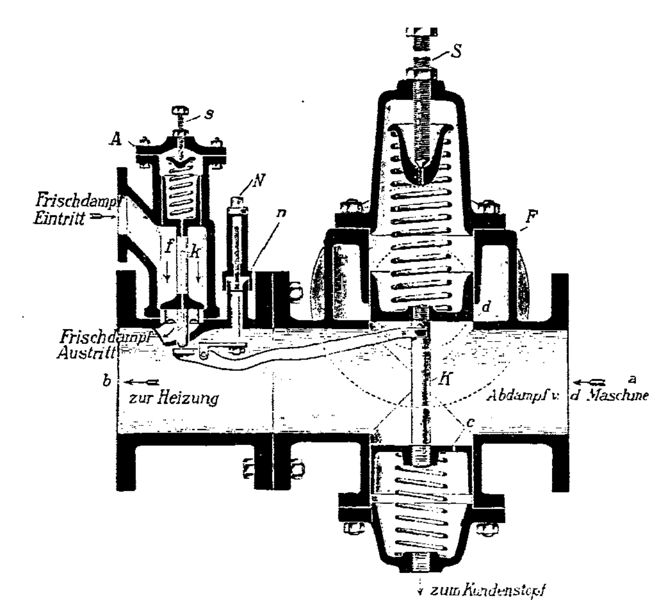


Abb. 32. Abdampfregler.

sitziges, aber entlastetes Ventil geregelt, bestehend aus einem federbelasteten Kolben und Einsitzventil gleichen Querschnitts, wovon die inneren Flächen unter dem Druck des Frischdampfes, die äußeren unter dem des Abdampfes stehen. Sie sind also in jeder Beziehung entlastet und daher von dem Kolben K mittels des Hebels leicht zu bedienen. Sollte der Frischdampf zu große Drucksteigerung hervorrufen, so wird er nicht nur durch die Bewegung des Kolbens K abgesperrt, sondern auch durch weitere Bewegung in die Auspuffleitung übergeführt. Doch ist dies nur der äußerste Fall. Die Regelung erfolgt ebenfalls stoßfrei infolge der Öffnung c, und der Frischdampf saugt infolge seiner Einführungsrichtung eher den Abdampf an, als daß er zu Stauungen führt. Die beschriebenen Abdampfregelungen mit und ohne Frischdampfzuführung werden von J. C. ECKARDT, Stuttgart-Cannstadt, und C. F. SCHEER & CIE. hergestellt.

Von den Druckreglern mit Benutzung besonderer Verstellungskräfte mögen der ASKANIA-Druckregler, der ARCA-Regler, die REINEKE-Regler, der PANTA-Regler und der BLATHO-Regler näher besprochen werden. Hiervon bedienen sich alle eines Flüssigkeitsstromes und nur der eine REINEKE-Regler einer rein mechanischen Vorrichtung, um die Ventile zu verstellen.

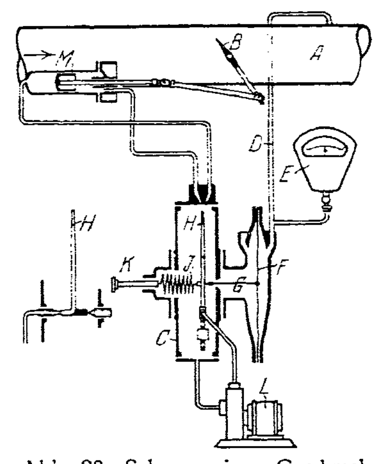


Abb. 33. Schema einer Gasdruckregler-Anlage nach dem ASKANIA-Strahlrohr-Prinzip der ASKANIA-WERKE A. G. VORM. CENTRAL-WERKSTATT DESSAU und CARL BAMBERG.

Das ASKANIA-Strahlrohr-Prinzip wird in Abb. 33 schematisch dargestellt. Die Gasleitung A soll mittels der Drosselklappe B geregelt werden. Hierzu wird der Druck hinter der Drosselung B durch die Leitung D, die mit Druckanzeiger E versehen ist, auf die Membran F übertragen, die durch den Druckstift G das Strahlrohr H gegenüber zwei Wandöffnungen verstellt. Diese stehen mit den beiden Seiten eines Kolbenzylinders M in Verbindung und verstellen, da sie je nach der Stellung des Strahlrohrs H aus einer Druckpumpe L mit Öl gespeist werden, den Kolben M und die mit ihm zusammenhängende Drosselung B. Hierdurch ändern sich die

Druckverhältnisse in *D*, und endlich stellt sich für die durch die Schraube *K* beeinflußte Regelung der Spiralfeder *I* die Mittelstellung des Strahlrohrs *H* und damit die erforderliche Drosselung des Gasstroms durch die Drosselscheibe *B* ein. Werden besonders hohe Regelgeschwindigkeit oder ungewöhnlich große Verstellkräfte verlangt, so betätigt der Ölstrahl nicht direkt den Steuerzylinder *M*, sondern nur einen sog. Folgekolben, d. h. einen Steuerschieber, der seinerseits den Druckölzulauf zum Steuerzylinder steuert. Für gewisse Zwecke kann auch Druckluft als Steuerungsmittel verwendet werden. Die Ölpumpe ist eine Spezialzahnradpumpe, die direkt mit dem Elektromotor gekuppelt ist (0,4 *kW* 1500 Umdrehungen). Beim Steuerzylinder sind Arbeitskolben und Zylinderbahn genauestens geschliffen, die Toleranz beträgt nur 1–2 Hundertstel Millimeter. Das Steuerorgan kann bei den zur Verfügung stehenden Steuerkräften jeder Art sein, es können also Ventile, Schieber, Klappen von jeder Größe betätigt werden, doch haben sich besonders ausgebildete ASKANIA-Drosselorgane gut bewährt. Mit der angegebenen Strahlrohrregelung kann jede beliebige Art der Druckregelung verbunden werden, wie Konstanthaltung des Gasdrucks durch Drosselung oder durch Überschußregelung, durch Umlaufsregelung, durch Beeinflussung der Erzeugung, z. B. bei der Gaserzeugung mittels der Windzufuhr, bei Dampfkesseln mittels der Heizgaszufuhr u. s. w. Das Strahlrohr-Prinzip kann für alle möglichen Regelungsarten dienen, falls diese von der konstanten Zufuhr von Gas oder Luft abhängen, also auch zur Regelung von Turbinen, Dampfkesselspeisung, Gaserzeugung u. dgl. benutzt werden. Dabei spielt die absolute Menge keine Rolle. Interesse verdient noch die Innehaltung eines bestimmten Verhältnisses von Gasen, z. B. der Verbrennungsgase von Gasheizungen, wo meist nur geringe Druckenergien zur Verfügung stehen.

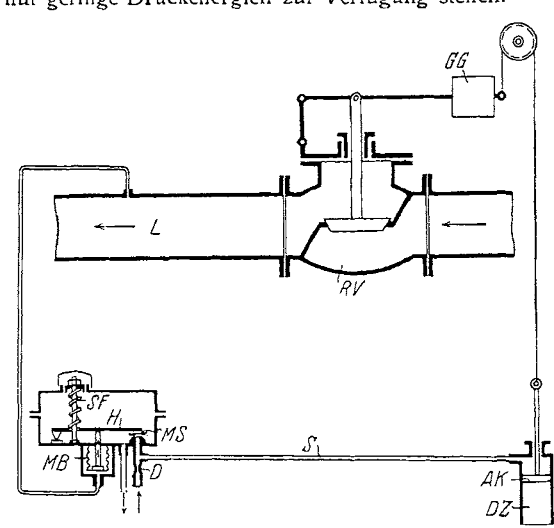


Abb. 34. ARCA-Regler der ARCA-REGLER A. G.

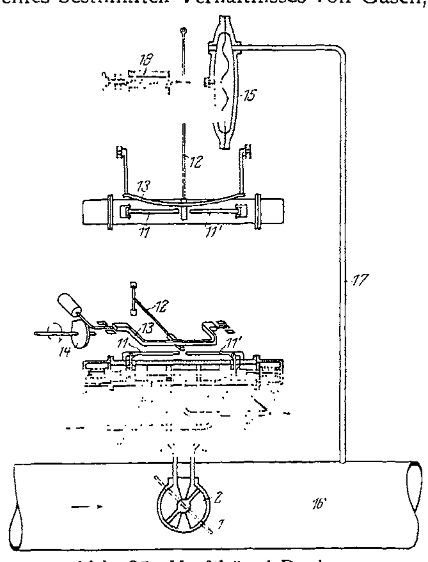


Abb. 35. Kraftbügel-Regler von J. H. REINEKE, Bochum.

Die Wirkungsweise des ARCA-Reglers geht aus Abb. 34 hervor. Ein an einem Ende in Schneiden gelagerter Hebel *H* wird einerseits durch das Fühlorgan, z. B. einen Membranbalg *MB*, andererseits durch eine Feder *SF* belastet. Der Membranbalg *MB* steht unter dem Druck des in der Leitung *L* zu regelnden Dampfes; die Feder *SF* ist so eingestellt, daß sie dem auf den Membranbalg *MB* ausgeübten Druck (der konstant gehalten werden soll) das Gleichgewicht hält. Die geringste Veränderung des auf den Membranbalg *MB* wirkenden Dampfdruckes veranlaßt eine Veränderung der Lage des Hebels *H*. Steigt der Dampfdruck, so wird der Hebel *H* und mit ihm die an seinem Ende angebrachte Prallplatte gehoben und die Düse *MS* geöffnet. Sinkt der Dampfdruck, so wird die Düse *MS* entsprechend geschlossen. Je mehr sich die Düse *MS* bei sinkendem Dampfdruck schließt, umsoweniger Betriebsflüssigkeit kann aus ihr ausfließen, umso stärker wirkt der Druck der über die Verengung *D* zufließenden Betriebsflüssigkeit durch das Rohr *S* auf den Kolben *AK* des Kraftbetriebes *DZ*, drückt ihn nach unten und öffnet das Reglerorgan *RV* so lange, bis der gewünschte Druck in der Leitung *L* wieder erreicht ist. Öffnet sich dagegen die Düse *MS* unter dem Einfluß des steigenden Dampfdrucks, so fließt mehr Betriebsflüssigkeit aus der Düse *MS* aus, der Flüssigkeitsdruck auf den Arbeitskolben *AK* läßt nach, und das Regelorgan *RV* schließt sich unter dem Einfluß des Gegengewichtes *GG* so lange, bis in der Leitung *L* wieder der gewünschte Druck erreicht ist. Auch beim ARCA-Regler kann zwischen Relais und Arbeitsmotor ein Steuerschieber eingeschaltet werden, der durch die Düse gespeist wird und seinerseits den Arbeitskolben verstellt. Als Betriebsflüssigkeit wird Öl oder Wasser verwendet; ersteres erfordert eine besondere Pumpenanlage, letzteres ist der Frostgefahr ausgesetzt und muß besonders rein sein, es wird daher meist durch einen Behälter und Umlaufpumpe ergänzt. Der Betriebsdruck beträgt zwischen 1–6 *kg*. Der Verbrauch an Betriebsflüssigkeit beträgt bei direkter Bedienung des Regelorgans etwa $^1/_4$ *l*. Der ARCA-Regler wird nicht nur verwendet zur Konstanthaltung eines bestimmten Druckes, sondern auch zur Regelung des Ablaufs eines ganzen Arbeitsprozesses mit wechselnden Sollzuständen, z. B. als Kolonnenregler für chemische Prozesse, für Belastungen, Temperaturen, Heizungen, Kühlungen, Befeuchtungen, Standregelungen.

Von REINEKE rühren zwei Regler her, ein Kraftbügel-Regler und ein Zweimotoren-Regler. Der Kraftbügel-Regler benutzt, ähnlich ASKANIA und ARCA, eine umlaufende Ölleitung zur

Übertragung der Anzeige auf die Ventile, aber, wie Abb. 35 zeigt, wirkt die von der Gasleitung *16* durch das Rohr *17* beeinflußte Membran *15* auf einen Zeiger *12* ein, der in der gezeichneten Stellung zwischen den beiden Hebeln *11* und *11'* spielt, aber bei jeder seitlichen Verrückung einen derselben herunterdrückt und damit das hydraulische Steuerventil *5* betätigt, welches durch die Rohrleitungen *3* und *4* mit dem Kraftkolben *2* verbunden, aber in der gezeichneten Stellung abgeschlossen ist. Bei der Ablenkung des Zeigers verschiebt sich das Steuerventil und gibt die eine oder andere Zuleitung zum Kraftkolben *2* frei. Es strömt dann Druckmedium durch eine Leitung zum Kraftkolben und von der anderen Leitung wieder ab. Der Zeiger *12* wird durch ein besonderes Triebwerk *14* und den Kraftbügel *13* periodisch niedergedrückt. Er wird bei der Regelung sehr geringer Drücke, z. B. bei der Gewinnung von Steinkohlengas, durch einen hydrostatischen Schwimmer beeinflußt, kann aber auch elektrisch bedient werden. Die Regelung kann auch auf Temperaturen, Leistungen u. s. w. ausgedehnt werden. Die Regelung selbst ist äußerst empfindlich und gegen Verschmutzung unempfindlich, da der Kraftkolben in ständiger Drehung gehalten wird, so daß toter Gang ausgeschlossen ist. Der Kraftkolben kann für die höchste Kraftübertragung benutzt werden.

Der REINEKE-Zweimotoren-Regler wirkt rein mechanisch durch sinngemäße Verbindung eines Differentialgetriebes mit zwei Elektromotoren, die im Ruhezustande der Regelung mit gleicher Geschwindigkeit laufen, aber mit verschiedener, sowie eine Abweichung eintritt. Durch den Regelvorgang wird die gleiche Tourenzahl wiederhergestellt. Da durch Einschalten eines Widerstandes die Stromkreise lediglich verändert, aber nicht unterbrochen werden, kann jedes noch so empfindliche Meßinstrument die Grundlage der Regelung bilden. Der Regler ist also nicht nur auf Druck beschränkt, sondern für alle möglichen, durch Meßapparate angezeigten Vorgänge zu benutzen. Der Regelungsvorgang ist in Abb. 36 ersichtlich. Die Schnecken *1* und *2* werden von 2 Motoren in entgegengesetzter Richtung angetrieben. Sie treiben die beiden Schneckenräder *3* und *4* an, die, gleichzeitig als Kegelräder ausgebildet, in das Kegelräderpaar *7* und *8* eingreifen. Alle 4 Kegelräder

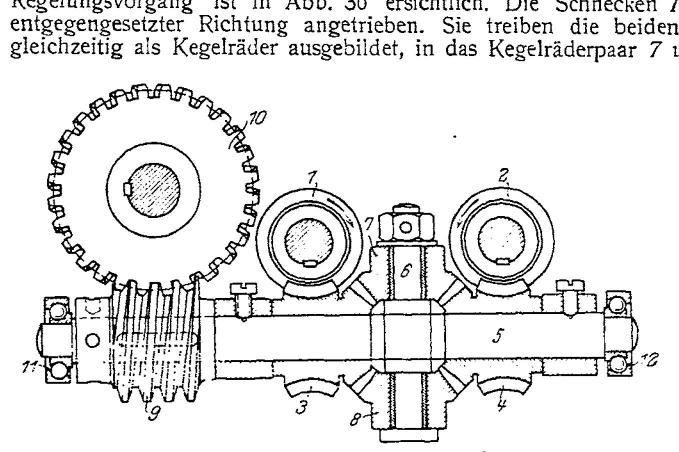


Abb. 36. Zweimotoren-Regler von J. H. REINEKE.

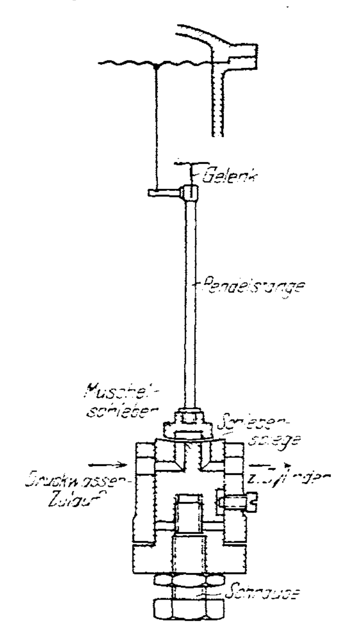


Abb. 37. Blatho-Regler der BLANCKE-WERKE, Merseburg.

drehen sich lose auf ihren Achsen, wobei die Achse *6* rechtwinkelig durch die Achse *5* gesteckt ist. Solange die beiden Motoren mit gleicher Geschwindigkeit laufen, herrscht auch an den 4 Eingriffsstellen des Differentialgetriebes die gleiche Geschwindigkeit. Die Planetenräder *7* und *8* rotieren daher um den Zapfen *6*, ohne ihre Lage im Raume zu verändern. Dabei befindet sich die in den Kugellagern *11* und *12* gelagerte Hauptachse *5* in Ruhe. Wird aber die Tourenzahl des Motors, der die Schnecke *1* antreibt, erhöht, so bleibt das Kegelrad *4* gegenüber dem Kegelrad *3* in seiner Bewegung zurück, und die beiden Kegelräder *7* und *8* befinden sich nicht mehr in einfacher rotierender, sondern in rollender Bewegung. Sie nehmen nämlich den Zapfen *6* mit und drehen ihn mit der Hauptachse *5* in einer bestimmten Richtung, die sich durch die Schnecke *9* auf das Schneckenrad *10* überträgt und damit das betreffende Regelorgan antreibt. Die Regelung dauert so lange, bis beide Motoren wieder die gleiche Geschwindigkeit annehmen. Alle Teile des Getriebes bleiben fest im Eingriff, wobei zudem noch jede Umschaltung von mechanischen oder elektrischen Teilen vermieden wird. Als Regelorgan dient meist eine Drosselklappe, deren Achse gewöhnlich unmittelbar mit der Regelwelle des Getriebes verbunden ist. Für Gas- und Windleitungen können die Saugermotoren unmittelbar durch den Anlasser beeinflußt werden. Die Anwendung ist mannigfach, wie bereits bei den anderen Reglern beschrieben. Bei Rektifizierkolonnen der Spiritusgewinnung aus den Abfallaugen der Zellstoffabriken, wo eine gleichmäßige Wärme- bzw. Dampfzufuhr erforderlich ist, wird z. B. auf Grund einer Steuerung mit einem hydrostatischen Schwimmer schon bei geringen Dampfschwankungen im Druck von $^1/_{2000}$ *Atm.* die Regelung eingeleitet. Es ist eben infolge der Zweimotorenregelung stets ein so großer Kraftüberschuß vorhanden, daß allergrößte Empfindlichkeit gewährleistet ist. Die Aufzeichnungskurven ergeben daher durchaus gerade Linien gegenüber Zickzackkurven ohne Regelung.

Zum Schluß mögen noch der Blatho-Regler der BLANCKE-WERKE, Merseburg, und der PANTA-Regler von SCHÄFFER & BUDENBERG, Magdeburg, erwähnt werden,

die grundsätzlich enge Düsen mit der Verstopfungsgefahr bei nicht ganz reinen Flüssigkeiten vermeidet und mit verhältnismäßig weiten Leitungen auch an der Schaltvorrichtung arbeiten, ohne dadurch Undichtigkeiten herbeizuführen.

Wie Abb. 37 dartut, wird von der Druckmembran aus über ein Gelenk aus einem Stück Nickelblech eine Pendelstange betätigt, an deren freiem Ende ein Muschelschieber mit ganz geringem Abstande sich über einem Schieberspiegel bewegt, welcher noch bequem durch die Schraube justiert werden kann. Der Schieber kann sehr leicht so eingestellt werden, daß er mit mäßigem Spiel über dem Spiegel reibungsfrei beweglich ist. Daher ist der Druckwasserverbrauch sehr gering. Der Muschelschieber gibt die Druckwasserzufuhr zum Ventilsteuerzylinder je nach seiner Stellung mehr oder weniger frei und stellt daher das Regelventil entsprechend den Druckerfordernissen ein. Natürlich kann auch der Blatho-Regler für alle möglichen Regelungen verwendet werden, wie für Temperatur-, Feuchtigkeits- und Dampfüberschußregelung.

Beim PANTA-Regler wird Drucköl durch eine von der Druckmembran des Niederdruckraumes beeinflußte Schieberplatte in Kammern vor oder hinter dem Druckkolben eingepreßt und verstellt einen Steuerkolben in der Weise, daß das Drucköl über einen Servomotorkolben strömt, der mit der Verstellvorrichtung des Reduzierventiles verbunden ist. Bei dieser Verstellung wirkt der Servomotorkolben auf den Druckkolben ein und begrenzt seinen Hub bis auf das Maß, welches der augenblicklichen Steuerkolbenstellung entspricht. Das verdrängte Öl fließt in den Ölbehälter zurück. Da der Steuerkolben mit der Schieberplatte hydraulisch gekuppelt ist, wird jede noch so kleine Verstellung des Drucköles auf eine große Fläche übertragen und wirkt daher äußerst exakt.

Die Anwendung der Druckregler ist sehr vielseitig. Sie hängt in erster Reihe mit der Zentralisierung der Anlagen für Leuchtgas, Zechengas, Ferngas, Acetylen, Druckluft, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Kohlensäure, Dampf, Wasser u. s. w. zusammen, wodurch die Notwendigkeit erwächst, die Erzeugung möglichst entsprechend dem Verbrauch zu gestalten oder, wo dies aus ökonomischen Gründen nicht durchführbar ist, Reglerteile einzufügen, die den Druck konstant halten. Von dem konstanten Druck hängt nämlich in erster Reihe die Gleichmäßigkeit der Speisung der einzelnen Apparate ab, also bei Heiz- und Leuchtgas die Erzeugung und Aufrechterhaltung bestimmter Temperaturen und Helligkeiten, bei Druckluft die rationelle Ausnutzung der Löt-, Schmelz- und Schneidapparate, der Oxydationsapparate, der Druckfässer, Rührwerke u. s. w., bei Dampf die Temperatur der Erhitzungsapparate, wie Dampffässer, die Tourenzahl der Dampfmaschinen, Pumpen u. s. w., bei Wasser die Leistungsfähigkeit der Kühleinrichtungen u. s. w. Dabei ist es oft notwendig, auch Abteilungen bzw. Einzelanlagen für sich gesondert zu regeln, ja sogar völlig unabhängig von den anderen zu machen. Die Druckregelung ist umso wichtiger, da sie vielfach zur Kontrolle der Wirkung, nämlich der Temperaturen und sonstigen Leistungen, dient. Es ist daher klar, das die meist sehr präzise anzufertigenden Teile gegen Abnutzung genügend widerstandsfähig sein müssen, wenn sie ständig zuverlässig arbeiten sollen. Die Kontrolle der Druckregleranlagen wird durch Manometer besorgt, die zur nachträglichen Festlegung der Druckverhältnisse am besten mit Registrierung versehen sind. *H. Rabe.*

Dulcin (*Riedel*), Sucrol, p-Phenetolcarbamid, $NH_2-CO-NH\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5$, hergestellt nach *D. R. P.* 63485, 73083, 76596, 77310, 77420, 79718 durch Behandeln von p-Phenetidin mit Phosgen und nachfolgend mit Ammoniak oder von Di-p-phenetolharnstoff mit Harnstoff oder carbaminsaurem Ammoniak oder Ammoniumcarbonat bei 150–160° oder durch Erhitzen von p-Phenetidin mit Harnstoff. Farblose Krystalle, *Schmelzp.* 173–174°, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser, 200mal so süß wie Rohrzucker. Anwendung als Süßstoff. *Dohrn.*

Düngemittel, künstliche. Die Anwendung der Düngemittel läßt sich bis in die frühesten Zeiten zurückverfolgen. Schon HOMER erwähnt in seiner Odyssee den Stalldünger, und XENOPHON gibt sogar Ratschläge dafür, wie der Stalldünger durch Vermischen mit vegetabilischen Stoffen zu vermehren ist. Wenngleich den Völkern im Altertum auch nicht die Gründe bekannt waren, aus denen die Anwendung der Düngemittel nötig war, so hatten sie doch bereits erkannt, daß einem Boden, um ihm seine Fruchtbarkeit zu erhalten, bestimmte Düngestoffe zugeführt werden müssen. Anzunehmen ist, daß die beim Weidegang gemachte Beobachtung, daß die Ausscheidungen der Tiere auf das Pflanzenwachstum fördernd wirken, hierzu geführt

hat und dafür bestimmend gewesen ist, die Exkremente der Haussäugetiere als Düngemittel anzuwenden. Sehr bald ist man dann dazu übergegangen, die in der Nähe der Lagerstätten der Tiere angehäuften Düngestoffe auf das Feld zu bringen und diese, um eine gleichmäßige Wirkung zu erzielen, über die ganze Fläche gleichmäßig zu verteilen. Später haben sich dann bei den einzelnen Völkern die verschiedenen Düngungsmethoden herausgebildet.

Nachdem die Verwendung der tierischen Exkremente für Düngungszwecke Aufnahme gefunden hatte, lag es nahe, auch die menschlichen Auswurfstoffe diesen Zwecken nutzbar zu machen. Schon die Römer haben beispielsweise den Kloakeninhalt des alten Roms zur Düngung der in der Nähe liegenden Gärten benutzt. Ebenso haben die menschlichen Auswurfstoffe auch in China und Japan ausgedehnte Anwendung als Düngemittel gefunden. Die Araber sollen sogar schon vor unserer Zeitrechnung ein Verfahren, das freilich unter den gegebenen Verhältnissen sehr einfach war, besessen haben, die menschlichen Exkremente in eine feste, transportfähige Form überzuführen. Erst viel später ging man dazu über, durch Unterpflügen der Pflanzensubstanz dem Boden die erforderlichen Nährstoffe zuzuführen. Wie die vorgenannten Düngungsmethoden hat auch diese letzte, die sog. Gründüngung, im Laufe der Jahre manche Umwandlungen und Verbesserungen erfahren.

Im Gegensatz zu diesen natürlichen stehen die künstlichen Düngemittel.

JUSTUS V. LIEBIG gebührt das Verdienst, als erster die Anregung zur Herstellung künstlicher Düngemittel gegeben zu haben. In seinem im Jahre 1840 erschienenen Werk „Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“ wies er an der Hand zahlreicher Pflanzenanalysen nach, daß die Pflanzen dem Boden große Mengen Nährstoffe entziehen, die durch den Stalldünger allein diesem nicht in ausreichender Menge zugeführt werden können. Namentlich wies er auch darauf hin, daß es von besonderer Bedeutung sei, dem Boden die betreffenden Pflanzennährstoffe in leichtlöslicher Form zuzuführen, was bei den bisher gebräuchlichen Düngemitteln, wie den Guanos und Knochenmehlen, nicht der Fall war. LIEBIG regte daher an, die Wirksamkeit des Knochenmehls durch Behandeln, sog. „Aufschließen“, mit Schwefelsäure zu erhöhen.

1000 Tl. der frischen und lufttrockenen Substanz enthalten:

	Asche	Diese setzt sich zusammen aus den Teilen					
		Phosphorsäure	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Schwefelsäure
A. Stroh:							
Winterroggen	39,3	2,6	10,0	1,0	2,9	0,9	1,6
Sommerroggen	42,0	2,0	7,5	0,6	4,0	1,2	1,5
Winterweizen	48,6	2,0	9,0	0,6	2,8	1,1	1,1
Sommerweizen	34,8	2,0	7,5	0,6	2,6	0,9	1,8
Gerste	44,9	2,0	10,0	5,0	3,3	0,9	1,8
Hafer	64,5	3,5	16,0	4,0	3,8	1,2	2,0
B. Samen und Früchte:							
Winterroggen	18,3	8,5	6,0	0,6	0,9	1,2	0,2
Sommerroggen	19,3	9,2	6,0	0,6	0,5	2,0	0,2
Winterweizen	17,3	8,5	5,0	0,6	0,7	1,5	0,2
Sommerweizen	23,2	8,5	6,0	0,5	0,5	2,2	0,2
Gerste (Sommer)	25,5	8,5	5,5	1,0	1,0	1,6	0,4
Hafer	28,8	8,5	5,0	0,5	1,6	1,7	0,5
C. Wurzelgewächse:							
Zuckerrüben	5,7	0,8	2,5	0,7	0,6	0,5	0,2
Kartoffeln	9,7	1,4	6,0	0,2	0,3	0,6	0,6
Kohlrüben	7,0	1,1	3,5	0,4	0,4	0,3	0,7
D. Hülsenfrüchte:							
Erbsen	26,3	10,0	12,5	0,2	0,9	1,3	0,8
Lupinen	36,8	14,2	11,4	0,3	2,8	4,5	3,2
Rotklee in der Blüte	53,8	5,6	15,0	1,1	20,1	6,3	1,9
Weißklee in der Blüte	59,1	7,8	13,1	4,4	18,4	5,8	4,5

Welche Mengen der einzelnen Nährstoffe dem Boden durch die wichtigsten Kulturpflanzen entzogen werden, zeigt die Tabelle auf S. 25 (nach STUTZER, durchgesehen von W. SCHNEIDEWIND[1]) über die Zusammensetzung einiger Pflanzenaschen.

Die Anregung LIEBIGS, Knochenmehl mit Schwefelsäure aufzuschließen und die darin enthaltene Phosphorsäure in eine leicht lösliche Form überzuführen, fiel schnell auf fruchtbaren Boden. Leider war es kein Deutscher, der die Anregung LIEBIGS in die Praxis umsetzte; sondern der englische Landwirt FLEMING schloß zuerst Knochenmehl auf und brachte dieses unter dem Namen „German compost" in den Handel. Im Jahre 1841 verarbeitete er dann auch bereits Koprolithen von Suffolk. 1842 folgten ihm T. M. PROCTOR und RYLAND, Bristol, und 1843 der Landwirt J. B. LAWES, der nur Koprolithen aufschloß. Der Gründer der eigentlichen Superphosphatindustrie war J. MUSPRATT in Liverpool (1846).

Erst nach 1850 wurde man sich auch in Deutschland der Wichtigkeit der künstlichen Düngung bewußt. Nachdem in diesem Jahre der praktische Landwirt JULIUS KÜHN die Herstellung von Superphosphat aus Knochenmehl und Schwefelsäure im kleinen Maßstab vorgenommen hatte, führten im Jahre 1855 STACKMANN und RETSCHY in Lehrte wohl als erste die fabrikatorische Superphosphatherstellung in Deutschland ein. Im Jahre 1856 schloß ROSE in Schöningen Knochenabfälle auf. In kurzer Zeit wurde nun eine große Anzahl Fabriken eingerichtet, so von GUNTER, SCHRÖDER & Co., Harburg a. E., von BAIST in Bockenheim, die 1857 nach Griesheim verlegt wurde. 1858 gründete LIEBIGS Schüler HEINRICH ALBERT in Biebrich eine Fabrik für Knochenleim und künstliche Düngemittel, die heute noch zu den bedeutendsten Werken gehört. 1857 entstand die Fabrik zu Heufeld in Oberbayern und die von A. SCHIPPAN & Co. in Freiberg i. Sa. Ihnen folgte 1858 POMMERENSDORF und 1862 EMIL GÜSSEFELD in Hamburg, der zuerst Bakerguano aufschloß.

Zu Anfang wurden in nahezu allen Fabriken fast ausschließlich Knochen, Knochenkohle, Haarabfälle, Horn u. s. w. verarbeitet, später auch englische Koprolithen und Lahnphosphorite. Einen gewaltigen Aufschwung nahm die Kunstdüngerindustrie mit dem Erscheinen der Mineralphosphate in größeren Mengen auf dem europäischen Markt, und damit gleichzeitig wurde auch die Herstellung von Ammoniakmischdüngern in Angriff genommen. Eine ganze Anzahl der heute noch an erster Stelle stehenden Fabriken wurde in wenigen Jahren gebaut. Aus der Gründung der Firma KÄSEMACHER & SCHÄFER in Magdeburg (1863) entstand 1872 die „UNION", FABRIK CHEMISCHER PRODUKTE in Stettin, die heute mit ihren Zweigniederlassungen an erster Stelle steht. Auf Anraten von L. UETERSEN wurde durch OHLENDORFF & Co. in Hamburg 1864 die Aufschließung des bereits 1841 zuerst importierten Peruguanos in Angriff genommen. Diese Firma beherrscht noch heute mit ihren Schwesterfabriken in Düsseldorf, Antwerpen und London den Markt mit rohem und aufgeschlossenem Guano. Zur Zeit gibt es in Deutschland etwa 45 Fabriken, die in den Jahren 1928/29 über 760 000 *t* Superphosphat fabrizierten. 1867 betrug die Gesamtproduktion nur 1000, 1872 7000, aber 1883 schon 400 000 *t*. Die Weltproduktion betrug 1927 weit über 14 000 000 *t*. Während Deutschland, England, Belgien und Nordamerika in früheren Jahren große Mengen künstlicher Düngemittel exportierten, ist dieser Export von Jahr zu Jahr zurückgegangen. Die Importländer haben selbst die Fabrikation übernommen, nachdem sie immer mehr deren Wichtigkeit erkannt hatten. Es sind besonders zu erwähnen Italien, Rußland, Australien und Japan.

Dem rastlosen Fleiß deutscher Forscher ist es gelungen, die Kunstdüngerindustrie und die Verwendung ihrer Produkte auf die heutige Höhe zu bringen, zum Wohl der ganzen Menschheit. Große Ödländereien, deren Bebauung sich früher nicht lohnte, werden mit Hilfe des Kunstdüngers mit bestem Erfolge bearbeitet. Durch die stete Zunahme der Bevölkerung, besonders in Deutschland, wird man gezwungen werden, alle heute noch unbebauten Moore u. s. w. urbar zu machen, und mit Hilfe des Kunstdüngers wird es möglich sein, daraus segenbringendes, fruchtbares Land zu machen. Durch die richtige Anwendung des Kunstdüngers ist es gelungen, die früheren Erträge zu verdoppeln, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

Deutschlands durchschnittlicher Ernteertrag je 1 *ha* in *t*:

	Anfang des 19. Jahrhunderts	Im Durchschnitt der Jahre				1911	1913	1918/19	1920 bis 1922	1924	1925
		1879 bis 1883	1889 bis 1893	1894 bis 1898	1899 bis 1903						
Weizen	1,028	1,26	1,39	1,54	1,87	2,08	2,35	1,69	1,70	1,66	2,07
Roggen	0,862	0,93	1,05	1,19	1,50	1,78	1,92	1,40	1,34	1,35	1,71
Gerste	0,800	1,29	1,31	1,43	1,85	1,99	2,22	1,51	1,44	1,66	1,81
Hafer	0,564	1,09	1,15	1,31	1,74	1,78	2,19	1,47	1,44	–	–
Kartoffeln . .	–	8,00	–	–	–	10,35	15,86	10,27	12,11	13,19	14,85

[1] MENTZEL und v. LENGERKE, Landwirtschaftlicher Kalender für das Jahr 1925, I. Teil.

Gleichzeitig erkennt man durch Vergleich der Erträge der Jahre 1913 und 1920 bis 1922, wie sich eine Minderverwendung von künstlichen Düngemitteln auf den Ernteertrag auswirkt. In Amerika werden durchschnittlich dagegen nur 1 *t* Weizen, 1 *t* Roggen, 6,5 *t* Kartoffeln je 1 *ha* geerntet, was natürlich teilweise auf die geringere Anwendung von Düngemitteln zurückzuführen ist (KORTE, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 315 [1928]).

Durch die Kulturpflanzen werden dem Boden hauptsächlich Stickstoff-, Phosphor- und Kaliumverbindungen entzogen, die ihm durch künstliche Düngung wieder zugeführt werden müssen. Neben dem Naturdünger kommen hierfür hauptsächlich die Kunstdünger (Handelsdünger) in Betracht. Die übrigen für den Aufbau der Pflanze unentbehrlichen Elemente, wie Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff, Silicium, Eisen, Magnesium, Natrium, Schwefel und Chlor, werden zum Teil aus der Luft bzw. den Niederschlägen aufgenommen, zum Teil sind sie in den erforderlichen Mengen im Boden regelmäßig vorhanden oder werden als Nebenbestandteile der als Düngung künstlich zugeführten Nährstoffe (*Na, Mg* und *Cl* mit den Kalisalzen, *S* als Sulfat u. s. w.) ständig in ausreichenden Mengen dem Boden zugeführt.

Die künstlichen Düngemittel werden zweckmäßig eingeteilt in:

I. phosphorsäurehaltige Dünger: Superphosphat, Doppelsuperphosphat, Mischdünger (Ammoniak-Superphosphate), Thomasmehl, Präcipitat, Glühphosphate (Rhenaniaphosphat);

II. gemischte Dünger: Knochenmehle, Fischmehle, Guano;

III. stickstoffhaltige Dünger: Ammoniaksalze, Nitrate, Kalkstickstoff, Harnstoff, zusammengesetzte *N*-Düngemittel (*N*-Dünger mit mehreren *N*-Formen), sonstige *N*-haltige Mischdünger, organische *N*-Dünger.

IV. Kalidünger;

V. Kalkdünger.

Über die physiologische Wirkung der künstlichen Düngemittel und ihre Einteilung nach ADOLF MAYER (Über die Düngung mit Kalisalzen) in physiologisch-saure, -alkalische und -neutrale Düngesalze vgl. S. 67 (bei Ammonsulfat) und bei den einzelnen Düngemitteln.

I. Phosphorsäurehaltige Dünger.

Man unterscheidet hier Düngemittel mit wasserlöslicher Phosphorsäure (Superphosphate, Doppelsuperphosphate, Nitrophoska u. s. w.) und Produkte mit citronensäure- und citratlöslicher Phosphorsäure (Thomasmehl, Präcipitat, Rhenaniaphosphat u. s. w.).

1. Superphosphat.

Die Herstellung der Superphosphate[1] bezweckt die Umwandlung des in der Natur vorkommenden unlöslichen Tricalciumphosphats, $Ca_3(PO_4)_2$, in wasserlösliches Monocalciumphosphat, $CaH_4(PO_4)_2$. Das Rohmaterial wird zerkleinert (Phosphatmüllerei), hierauf mit Schwefelsäure behandelt (Aufschluß) und das so hergestellte Superphosphat weiter zu fertiger Ware verarbeitet.

a) Rohmaterialien. Der Apatit bildet die Muttersubstanz für alle in der Natur vorkommenden phosphorsäurehaltigen Produkte. Er findet sich in den meisten Gesteinen in Form mikroskopisch kleiner, hexagonaler Nadeln. Der Zusammensetzung nach besteht er aus 96% Tricalciumphosphat und führt als Verunreinigungen das Doppelsalz $CaF_2(Cl_2)$ sowie immer etwas Kieselsäure und nicht selten Eisen und Magnesia. Man findet nie Apatit ohne Fluor und umgekehrt nie Flußspat

[1] Die Bezeichnung (Calcium-, Kalk-) Superphosphat rührt nach SCHUCHT daher, daß das saure phosphorsaure Calcium seiner Löslichkeit wegen über dem Phosphat steht; man sagt im Handel und in der Landwirtschaft kurz Superphosphat, weil der Kalk nebensächliche Bedeutung hat. Die löslich gemachte Phosphorsäure bezeichnet man als „wasserlösliche Phosphorsäure".

ohne Phosphorsäure. Der in allen Rohphosphaten in mehr oder weniger großen Mengen vorkommende Gehalt an Fluor rührt stets vom ursprünglichen Material Apatit her.

Die hauptsächlich Apatit führenden Gesteine sind besonders die älteren und jüngeren Silicatgesteine, u. zw. findet man ihn darin in bis zu mehreren Kilogramm schweren, wasserhellen, häufig rotviolett oder grün gefärbten Krystallen. So im Chloritschiefer, Glimmerschiefer, Granit, Feldspat, Diabas, *in Porphyren, Gneisen, in basaltischen Gesteinen auf Magneteisenstein u. s. w.* Die Hauptfundorte sind das nördliche Norwegen und Canada. Hier bildet der Apatit mächtige Ablagerungen, die bergmännisch gewonnen und zur Superphosphatfabrikation Verwendung fanden. Heute ist man von der Apatitverarbeitung fast ganz abgekommen, da seine Verwendung im Verhältnis zu den in ungeheuren Mengen auf den Markt kommenden anderen Phosphaten einige Schwierigkeiten bereitet.

Alle die mächtigen Phosphatablagerungen, die heute in der Superphosphatindustrie Verwendung finden, verdanken ihr Entstehen dem Apatit. Ein Teil von ihnen ist aus kohlensaurem Calcium durch Infiltration von phosphorsäurehaltigem Wasser, andere, wie das Florida-Phosphat, durch Verwitterung stark phosphatführender Gesteine entstanden, und ein großer Teil verdankt sein Dasein tierischem Ursprung. Die im Boden zirkulierenden humus- und kohlensäurehaltigen Wässer lösen in geringen Mengen die winzigen Apatitkryställchen, die sich überall vorfinden, auf und machen so die Phosphorsäure der Pflanze zugänglich. Von dieser empfängt sie die Tierwelt, und die Ablagerungen großer Massen tierischer Exkremente, angehäufte Tierleichen zu Zeiten großen Tiersterbens, deren organische Substanz im Laufe der Jahrtausende verschwunden ist, sind so die Ursache der Bildung eines Teiles der heutigen mächtigen Phosphatlager geworden. Häufig findet man in diesen Lagern noch tierische Überreste, wie Knochen und Zähne. An der Bildung dieser Lager haben den Hauptanteil die Fische, Saurier und Vögel gehabt. Die gewaltigen Phosphatlager Nordafrikas verdanken ihr Dasein dieser Ursache. Die Phosphatablagerungen der Inseln des Indischen Ozeans, Ocean-, Nauru- und Aruba-Phosphate, sind durch Umsetzung des diese Inseln ehemals bildenden Korallenkalks in phosphorsauren Kalk entstanden. Die dem Meerwasser zugeführten Phosphorsäureteilchen werden vom Tier- und Pflanzenreich aufgenommen; Ablagerungen toter Tiere, tierischer Exkremente und von Pflanzen auf den Korallenbänken, direkte Infiltration des Kalkes durch die bei der Verwesung von Tieren und Pflanzen in Lösung gegangene Phosphorsäure haben hier die Bildung der Phosphatlager verursacht.

Diese Phosphatablagerungen bilden das Rohmaterial für die Superphosphatindustrie. Ihrer Zusammensetzung nach bestehen sie aus Tricalciumphosphat, Eisen- und Tonerdeverbindungen (meist als Phosphat), Fluorcalcium, Silicaten und geringen anderen Verunreinigungen in den verschiedensten Verhältnissen. Soweit sie tierischen Ursprungs sind, haben sie ihren Charakter vollkommen geändert; alle organische Substanz ist verschwunden. Charakteristisch hierfür sind die Lager der Inseln des Stillen Ozeans, die sog. Baker-, Howland-, Enderbury- und Malden-Guanos. Die Durchfeuchtung und die tropische Hitze haben bewirkt, das diese Ablagerungen tierischen Ursprungs im Laufe vieler Jahrtausende jegliche organisch-animalische Substanz verloren haben.

Als wirkliche Guanos haben sich nur solche Anhäufungen von tierischen Exkrementen und Tierleichen erhalten können, die sich in regenlosen und regenarmen Zonen befanden. Unter günstigen Umständen kann Guano bis zu 15% Stickstoff enthalten; gewöhnlich aber ist der Stickstoffgehalt geringer. Je nachdem, wie der Guano durch Regen ausgewaschen wurde, ergeben sich Übergänge bis zu stickstofffreiem Phosphat, ohne daß sich eine Grenze ziehen ließe, wo die Bezeichnung Guano oder Phosphat am Platze wäre. Im Handel hat sich der Gebrauch herausgebildet, Rohstoffe, die weniger als ein paar ‰ *N* enthalten, zu den Phosphaten zu rechnen und die reicheren Guano zu nennen. Da die vorhandenen alten Ablagerungen mehr und mehr abnehmen, werden die natürlichen Guanos im Verhältnis zu anderen Rohstoffen eine immer geringere Rolle in der Düngerindustrie spielen. Um den Verbrauch etwas mit der Erzeugung (durch die Vögel) in Einklang zu bringen, plant die Regierung Perus, des für die Guanoausfuhr wichtigsten Landes, die Ausbeutung der Guanolager selbst in die Hand zu nehmen. Zum Schutz der Guanovögel hat sie daher Gesetze erlassen.

Phosphatlager finden sich in der ganzen Welt in kleinen Ablagerungen bis zu solchen in einer Mächtigkeit von Millionen von *t*. Die gesamten Phosphatlager der Erde werden auf etwa 17 Milliarden *t* geschätzt, davon über 70% hochgrädige mit über 58% $Ca_3(PO_4)_2$. Der Weltbedarf dürfte also bei Aufrechterhaltung des gegenwärtigen Verbrauches für über 2000 Jahre sichergestellt sein (*Chem. Ind.* **49**, 1122 [1926]; daselbst auch weitere Angaben über die Weltproduktion in Rohphosphaten, getrennt nach Ländern).

Für die Kunstdüngerindustrie kommen hauptsächlich die nordamerikanischen, die afrikanischen und die der Inseln des Stillen Ozeans in Betracht. Von europäischen Phosphaten haben noch einige wenige eine örtliche Bedeutung, so die russischen Phosphorite in Podolien und Kursk, die belgischen Phosphate von Lüttich und die französischen Sommephosphate. Sie halten gewöhnlich nur bis zu 50% phosphorsaures Calcium.

Amerika liefert hauptsächlich das seit 1866 bekannte Florida-Phosphat (Hardrock und Pebbles). Seines hohen Gehalts an Phosphorsäure, seiner guten Mahlbarkeit und Trockenheit wegen war es, ehe die Superphosphatindustrie in maschineller Beziehung ihren heutigen Höhepunkt erreicht hatte, das begehrteste Material. Florida-Hardrock enthält durchschnittlich 76–78% phosphorsaures Calcium, 2–3% Eisenoxyd und Tonerde, 5–6% kohlensaures Calcium, 5–6% Fluor als Fluorcalcium, bis zu 4% Kieselsäure und nur 0,5% Feuchtigkeit. Das Florida-Pebble enthält nur bis zu 72% phosphorsaures Calcium und fast immer über 3% Eisenoxyd und Tonerde. Die in Florida, Tennessee und Carolina befindlichen Phosphatlager dürften bei einer Fortdauer der heutigen Ausnutzung in etwa 50–60 Jahren erschöpft sein.

Von den afrikanischen Phosphaten sind die bekanntesten und wichtigsten die Algier-, Gafsa-, Kourigha-, Kalaa-Djerda-, M'Dilla-, M'Zaita-, Tunis-, Bona-Rhiras- und Senam-Phosphate. Sie zeichnen sich alle durch einen hohen Gehalt von kohlensaurem Calcium (12–20%) aus bei nur 50–67% phosphorsaurem Calcium, 3–7% Fluor, durchschnittlich 1,5% Eisenoxyd und Tonerde und fast immer 3–5% Feuchtigkeit. Charakteristisch für sie sind häufige Einschlüsse von Zähnen, Knochenresten und sonstigen tierischen Überresten. Auch die beim Verarbeiten, schon beim Vermahlen häufig auftretenden penetranten Gase beweisen den tierischen Ursprung. Es handelt sich dabei um kohlenwasserstoffartige Gaseinschlüsse. Ein Teil der Phosphorsäure, zuweilen bis zu 10%, ist in Citronensäure löslich, so daß diese Phosphate auch in feinst vermahlenem Zustande direkte Verwendung als Düngemittel finden. Sie sind von erdiger Beschaffenheit und haben eine schmutziggelbe bis schwarze Farbe. Ihres oft großen Feuchtigkeitsgehaltes wegen lassen sie sich nicht in allen Mühlen gleichmäßig gut vermahlen.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist in den letzten Jahren das Marokko-Phosphat geworden, von dem im Jahre 1924 bereits etwa 600 000 *t* eingeführt worden sind. Sein Gehalt an phosphorsaurem Calcium beträgt etwa 75%. Auch bezüglich des Feuchtigkeitsgehaltes und der Farbe bildet das Marokko-Phosphat eine Ausnahme. Es ist gelblichweiß gefärbt und erfreut sich wegen seiner Gutartigkeit beim Vermahlen uud beim Aufschluß im allgemeinen großer Beliebtheit bei den Superphosphat-Fabrikanten.

Vor dem Kriege fanden namentlich auch noch folgende Phosphate in der deutschen Superphosphatindustrie eine ausgedehnte Verwendung. Das Christmas-Phosphat von Christmas-Island, südlich von Java, dessen Menge auf 2½ Million. *t* geschätzt wird. Das fast weiße Material ist sehr hart, aber leicht zu vermahlen und gut aufschließbar. Es enthält trocken durchschnittlich 85,5% phosphorsaures Calcium, 1,5% Eisenoxyd und Tonerde und 6% kohlensaures Calcium. Das Ocean-Phosphat kommt von Ocean-Island, einer Insel der Gilbert-Gruppe im Stillen Ozean. Sein Äußeres gleicht dem Korallenkalk, aus dem es durch Infiltration entstanden ist. Die Farbe ist hell bis dunkelbraun. Es enthält trocken bis zu 87% phosphorsaures Calcium, nur 0,5–0,8% Eisenoxyd und Tonerde, 4–5% kohlensaures Calcium, 1–2,5% Fluor, aber 4–5% Feuchtigkeit, wodurch die sonst gute Mahlfähigkeit beeinträchtigt wird. Seines hohen Gehalts an Phosphorsäure und des niedrigen Gehalts an schädlichen Beimengungen wegen ist es ein äußerst wertvolles Material für die Superphosphatindustrie. Es schließt sich ausgezeichnet auf und wurde meistens mit den niedrigen Afrika-Phosphaten vermischt verarbeitet. Dem Ocean-Phosphat sehr nahe steht das Nauru-Phosphat, das von der Insel Nauru stammt. Sein Abbau begann 1905. Die Farbe ist etwas heller als die des Ocean-Phosphats, die Zusammensetzung, Entstehung und Verarbeitung fast dieselbe. Auf der Insel Angaur, im Westen von den Karolineninseln, wird ein etwa 80%iges Phosphat gefördert, von dem etwa 2,5 Million. *t* vorhanden sein sollen. Es ist ein sehr feinkörniges, sehr hartes Material, schwer mahlbar und hat bisher wenig Eingang gefunden. Die Ausbeutung der in französischem Besitz befindlichen Inseln Taumoten, Makatea, Matachira und Niau ist in Angriff genommen; es soll sich hier um 30 Million. *t* handeln.

In Rußland befinden sich reichhaltige Phosphatlager mit 75% $Ca_3(PO_4)_2$ in Podolien und Beßarabien, die aber noch nicht abgebaut wurden. Über weitere Vorkommen in anderen Ländern s. *Chem. Ind.* **49**, 1124 [1926].

Analytisches. Die Bewertung der Rohphosphate erfolgt hauptsächlich nach ihrem Gehalt an Gesamtphosphorsäure, P_2O_5, umgerechnet auf Tricalciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$. Zu einer vollständigen Phosphatanalyse gehört ferner die Bestimmung von Feuchtigkeit, Eisenoxyd und Tonerde, Kalk, Kohlensäure und ev. auch Fluor. Namentlich die Bestimmung von Feuchtigkeit, Eisenoxyd und Tonerde ist von großer Bedeutung. Sobald erstere einen gewissen Prozentsatz übersteigt, lassen sich die Phosphate nicht mehr oder nur sehr schlecht vermahlen und müssen zuerst einen zeitraubenden und recht kostspieligen Trocknungsprozeß durchmachen. Es sind daher für die verschiedenen Phosphate auch Maximalfeuchtigkeitswerte festgelegt. Ebenso wirkt ein hoher Eisenoxyd- und Tonerdegehalt wertmindernd, da bei Verarbeitung eines an Eisen- und Tonerde reichen Phosphats ein starker Rückgang der wasserlöslichen Phosphorsäure eintritt. Es ist daher für die einzelnen Phosphate auch eine Grenze nach oben für den Gehalt an Eisen und Tonerde gezogen.

Zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Rohphosphaten waren früher mehrere Methoden gebräuchlich, von denen namentlich die von DYER in London und MARET, DELATTRE & MARIS in Paris in den Phosphatkontrakten eine große Rolle spielten. Die Differenzen, die sich beim Arbeiten nach diesen Methoden ergaben, waren so erheblich, daß es sich als dringend notwendig erwies, eine einheitliche Methode zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Rohphosphaten einzuführen. Aus diesem Grunde hat der VEREIN DEUTSCHER DÜNGER-FABRIKANTEN[1] in Verbindung mit einer großen Anzahl von an der Phosphatanalyse beteiligten Chemikern des In- und Auslandes in den Jahren 1908/09 eine neue Methode hierfür ausgearbeitet, die auf dem VII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu London im Jahre 1909 als internationale vorgeschlagen wurde.

Die Arbeitsweise nach dieser Methode ist in kurzen Zügen folgende:

5 *g* Phosphat werden im 500-cm^3-Kolben mit 50 cm^3 Königswasser aufgeschlossen und zwecks Unschädlichmachung der Kieselsäure annähernd zur Sirupdicke eingedampft. Der Rückstand wird mit 10 cm^3 Salpetersäure von 1,2 *spez. Gew.* und 50 cm^3 Wasser aufgekocht. Nach dem Erkalten wird auf 500 cm^3 aufgefüllt und filtriert. In 50 cm^3 des Filtrats wird die Phosphorsäure zunächst mit Molybdänlösung gefällt (auf je 0,1 *g* zu erwartendes P_2O_5 rechnet man 100 cm^3 Molybdänlösung), nach genügend langem Stehen der Niederschlag abfiltriert, mit salpetersäurehaltiger Ammonnitratlösung ausgewaschen und in $2^1/_2$%igem Ammoniak wieder gelöst. In der Lösung fällt man darauf die Phosphorsäure mit Magnesialösung und berechnet aus dem gefundenen Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, den Gehalt an Phosphorsäure, P_2O_5, bzw. an Tricalciumphosphat, $Ca_3P_2O_8$. Die Bestimmung der Feuchtigkeit im ungemahlenen Phosphat (Feuchtigkeitsprobe) erfolgt in der Weise, daß man etwa 50 *g* Phosphat bei 105–110° 3^h lang trocknet. Dagegen genügt es für die Bestimmung des Wassergehalts in der Qualitätsprobe – alle Zahlen werden bei der Phosphatanalyse auf absolut trockene Substanz berechnet –, 10 *g* Phosphat 3^h lang bei 100° zu trocknen. Der Gehalt an Eisenoxyd und Tonerde wird nach der GLASERschen Methode (*Ztschr. angew. Chem.* 12, 636 [1899]) festgestellt, in Streitigkeitsfällen mit den von R. JONES vorgeschlagenen Verbesserungen. Nachdem in dem salzsauren Auszug der Kalk durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt ist, werden im Filtrat nach Verjagen des Alkohols das Eisen und die Tonerde mit Ammoniak gefällt, wobei darauf zu achten ist, daß ein eventueller Überschuß des Fällungsmittels wieder verjagt wird, da sonst von dem Niederschlag Magnesia mitgerissen wird. Nachdem der Niederschlag genügend mit kaltem Wasser ausgewaschen ist, wird das Filter verascht, der Niederschlag geglüht und als $FePO_4 + AlPO_4$ gewogen, das dann auf die entsprechenden Oxyde umgerechnet wird. Im allgemeinen genügt es, beide Oxyde zusammen zu bestimmen. Im anderen Falle wird der Gehalt an Eisen nach Reduktion mit Wasserstoff durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung ermittelt. Diese Methode gestattet auch gleichzeitig eine Bestimmung des Kalkes und der Magnesia. Die Ermittlung des Kohlensäuregehalts erfolgt durch Austreiben dieser durch Salzsäure in der bekannten Weise. Eine Bestimmung des Fluorgehalts wird sich in Rohphosphaten wohl nur in den seltensten Fällen als notwendig erweisen. Wird sie gefordert, so erfolgt sie nach der Methode FRESENIUS, OFFERMANN-HAUFFE (FRESENIUS, *Ztschr. angew. Chem.* 20, 615 [1907]; DRAWE, *Ztschr. angew. Chem.* 25, 1371 [1912]), die darauf beruht, daß man die vorhandenen Fluorverbindungen bei Gegenwart von SiO_2 mit *konz.* Schwefelsäure zersetzt, das gebildete SiF_4 in Wasser leitet und die sich bildende Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6, titrimetrisch bestimmt.

b) Phosphatmüllerei. Die Rohphosphate werden durch Backenbrecher und Walzwerke vorzerkleinert. Während zur weiteren Zerkleinerung früher Walzenmühlen, Koller- oder Mahlgänge Verwendung fanden, benutzt man heute neben Kugel- und Pendelmühlen in der Hauptsache Ringwalzenmühlen. Zur Scheidung des feinen Mehles vom Grieß dienen Wind- oder Siebseparatoren.

Die Phosphatmüllerei ist lange stiefmütterlich behandelt worden. Die Mühlen wurden anderen Industrien, hauptsächlich der Zementindustrie, entliehen, ohne daß man sich über die Zweckmäßigkeit ihrer Verwendung für die Phosphatmüllerei Rechenschaft ablegte. Erst als man beim Aufschluß des Mehles von verschiedenen Mühlen auf Unterschiede stieß, wurde man darauf aufmerksam und begann der Phosphatmüllerei mehr Beachtung zu schenken. Die Bauart und Wirkungsweise der verschiedenen Arten von Mühlen wird ausführlich unter Zerkleinerung beschrieben werden.

[1] Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel. Braunschweig, 6. Aufl.

Der alte Mahlgang, welcher heute in Deutschland nur noch in ganz einzelnen Fällen für diesen Zweck verwendet wird, hatte den Vorzug, ein sich für den Aufschluß sehr gut eignendes Mehl zu geben, benötigte aber zur Bedienung ein geschultes Personal sowie häufige und kostspielige Reparaturen an Mühle und Sichtanlage, wie auch für Schärfen und Nachhauen der Steine, bei einer verhältnismäßig nur geringen Leistung. Auch von der Bedienung war man sehr abhängig, da man besonders gelernte Handwerker verwenden mußte.

Infolge dieser Nachteile fand dann die Kugelmühle (Bd. I, 765), zu deren Bedienung ein etwas geschickter Arbeiter leicht angelernt werden konnte, rasch Aufnahme. Bei höherem Feuchtigkeitsgehalt der Rohphosphate zeigte sich jedoch hier bald der Übelstand, daß die im Innern der Mühle angebrachten feinen Siebe sich leicht zusetzten, sodaß die Leistung dann beträchtlich herabging, ganz abgesehen von den häufigen Reparaturen und dem großen Verschleiß an Sieben.

Die Pendelmühle, welche durch die Griffinmühle zuerst von Amerika hierher kam, fand eine leichte Einführung und gute Aufnahme. Der Kraftverbrauch beträgt 25 *PS*, die Tourenzahl der Scheibe 200, des Pendels 350, und die stündliche Leistung erreicht bei Vermahlung von Florida-Phosphat 1500 *kg*, bei Algier- und Ocean-Phosphat etwa 50% mehr.

Im Laufe der Jahre kam eine Anzahl anderer Pendelmühlen auf den Markt, die aber alle auf dem gleichen, heute allgemein bekannten Grundprinzip beruhen. Den Vorzügen der größeren Leistung im Verhältnis zum Kraftverbrauch und der geringen Anzahl Bedienungsmannschaften dieser Maschinen stehen jedoch nicht unwesentliche Nachteile dadurch entgegen, daß das Reparaturenkonto sehr hoch ist, und daß bei diesem Mahlprinzip durch die Zentrifugalkraft des gegen den feststehenden Mahlring angeschleuderten Pendels eine sehr starke Beanspruchung des ganzen Mechanismus hervorgerufen wird, wodurch die Betriebssicherheit dieser Maschine sehr beeinträchtigt wird. Nicht nur wird durch

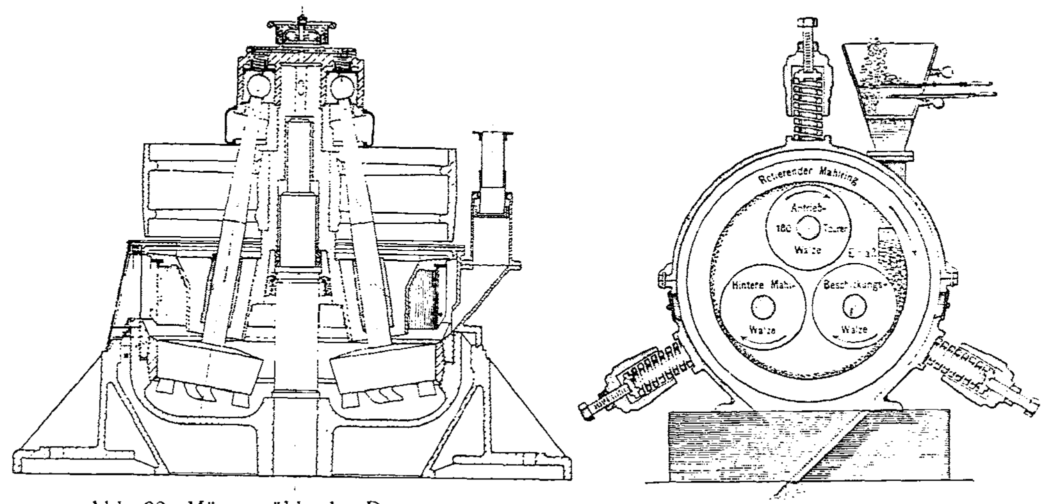


Abb. 38. Mörsermühle der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß.

Abb. 39. Kentmühle.

die sich auf die ganze Maschine übertragenden Stöße und Vibrationen ein ganz besonders schweres Fundament nötig, welches bei schlechtem Untergrund häufig Schwierigkeiten bietet, sondern auch das starke Geräusch, das mit der Mahlarbeit verbunden ist, macht den Aufenthalt in einem solchen Mahlraum sehr unangenehm. Infolge dieser und eines noch später zu erwähnenden Übelstandes kommt für moderne Superphosphatfabriken diese Art Mühlen kaum noch in Betracht, wenn auch zugegeben werden soll, daß das Mahlprinzip der Griffin- oder Pendelmühle im allgemeinen eine äußerst geniale Lösung der Hartzerkleinerungsfrage bietet. Hierdurch ist es auch erklärlich, daß die Griffinmühle zunächst schnell eine ziemlich weite Verbreitung und auch Nachahmung in anderen Mühlenkonstruktionen gefunden hat. Bei höherem Feuchtigkeitsgehalt der Phosphate wird auch die Leistung der Pendelmühlen sehr beeinflußt, und bei einem solchen über 4% versagten sie teilweise schon. Diejenigen Mühlen des Pendelsystems, welche in der Phosphatmüllerei seit dem Jahre 1905 am meisten und erfolgreichsten zur Aufstellung gekommen sind, sind die der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß a. Rh. welche unter dem Namen Mörsermühlen (Abb. 38) mit 2 oder 3 Pendeln gebaut werden, sowie die mit 3 Pendeln versehene Bradley-Mühle, die von den Fabrikanten der Griffinmühle auf den Markt gebracht wird, aber nur geringe Verwendung in der Düngerfabrikation findet. Die Vierpendel- oder Clarkmühle ist der vorigen ähnlich. Der Vorzug des Mahlsystems aller Pendelmühlen liegt darin, daß direkt aus der Mühle das fertige Produkt gewonnen wird, also eine besondere Separationsanlage, wie bei den alten Mahlgängen zur Ausscheidung des Feinmehls nicht notwendig ist. Die Aufgabestückgröße muß bei diesen Mühlen zur Erzielung eines guten Resultats allerdings ziemlich gering sein. Die beste Leistung wird wohl bei einer Stückgröße von 5–8 *mm* erzielt. Die Bradley-Mühle soll allerdings auch noch bis zu 15 *mm* große Stücke gut verarbeiten. Die Vorzerkleinerung des Materials bedingt aber in fast allen Fällen ein doppeltes Vorbrechen, u. zw. durch Backenbrecher und Walzwerk. Bei der Mörsermühle scheint die Aufgabe einer möglichst kleinen und gleichmäßigen Stückgröße ganz besonders nötig zu sein, da

von der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß, stets ein Siebzylinder derartig vor die Mühlenbeschickung geschaltet wird, daß Brecher und Walzwerk ihr Produkt durch einen gemeinsamen Elevator über diesen Siebzylinder schicken, wobei der grobe Rückstand, welcher nicht durch das Sieb geht, zur weiteren Vorzerkleinerung zu dem Walzwerk zurückgeführt wird. Während bei dem auf Kugelmühlen gemahlenen Phosphat die Feinheit zwecks guten Aufschlusses 90–85% durch Sieb Nr. 100 von AMANDUS KAHL, Hamburg, betragen soll, kann man bei dem Pendelmühlenprodukt mit einem Feinmehl von 85–80% bereits einen ebenso guten Aufschluß erreichen, so daß auch in dieser Beziehung den Pendelmühlen der Vorzug gebührt, da dadurch natürlich die Leistung im Verhältnis zum Kraftverbrauch größer wird.

Neben diesen Mühlen hat sich seit mehreren Jahren die Kentmühle (Abb. 39) in der Phosphatmüllerei eine hervorragende Stellung erworben, obgleich man allerdings bei Verwendung dieser Mühle wieder zu dem Einbau besonderer Separationsanlagen hat zurückgehen müssen. Der Vorteil für die Superphosphatindustrie bei der Rückkehr zu einem Prinzip, mit welchem man schon seit vielen Jahren gebrochen hatte, ist die fraglos vorhandene Überlegenheit der heutigen Separationsanlagen Diese sind derartig verbessert, daß eine Ausscheidung aus einem gemischten Produkt bis auf wenige Prozent möglich ist.

Die Konstruktion der Kentmühle, die eine Ringmühle darstellt, ist aus der angeführten Abb. 39 ersichtlich. Der Mahlapparat besteht aus einem rotierenden Mahlring und 3 Mahlwalzen. Der Hauptunterschied zwischen Kentmühlen und Mühlen ähnlicher Konstruktion beruht darauf, daß hier der Mahlring nicht horizontal, sondern vertikal angebracht ist, daß er außerdem nicht festliegt, wie bei den Pendelmühlen, sondern frei beweglich ist und sich im Verhältnis der Geschwindigkeit der 3 Mahlwalzen und in derselben Richtung wie diese dreht. Die Mahlwalzen sind ähnlich wie bei den Walzenmühlen auf horizontalen, parallelen Wellen montiert und drehen sich um ihre eigene Achse. Der Antrieb befindet sich an der oberen Walze. Alle drei Walzen ruhen in außerhalb des Gehäuses sich befindenden Lagern, und die beiden unteren in einer Ebene liegenden werden erst durch den Mahlring in Bewegung gesetzt, sobald dieser durch Friktion mit der Antriebswalze anläuft. Die Walzen sind nachgiebig gelagert, um den Stößen der Mahlarbeit nachgeben zu können, indem sie sich entgegen einem Federdruck radial dem Mahlring nach innen bewegen können. Da der Mahlring vertikal steht und frei beweglich ist, so wird auch er von der federnden Unterstützung der Walzen beeinflußt, und seine Lage ist von der jeweiligen Federstellung abhängig. Die Mühle läuft sehr ruhig und fast geräuschlos; es ist infolgedessen ein fest gemauertes oder gar ein Betonfundament nicht nötig; es genügt vielmehr, die Mühle auf Balken aufzuschrauben.

Wie alle anderen Mühlen, verlangt auch die Kentmühle einen Vorbrecher; es genügt aber eine Stückgröße des Aufgabegutes von 25 *mm* Durchmesser. Der Kraftverbrauch ist im Verhältnis zur hohen Leistung gering; für die Mühle allein beträgt er etwa 25 *PS*. Von Florida-Hardrock produziert die Mühle in der Stunde etwa 2500–3000 *kg*, von Pebble-Phosphat 3000–3500 *kg*, von Oceanund Nauru-Phosphat 4000 *kg* und von afrikanischen Phosphaten bis 9000 *kg* Feinmehl. Solche Leistungen sind natürlich nur zu erreichen, wenn die Separationsanlage völlig auf der Höhe steht und ihre Größe und die Anzahl der Siebe so be-

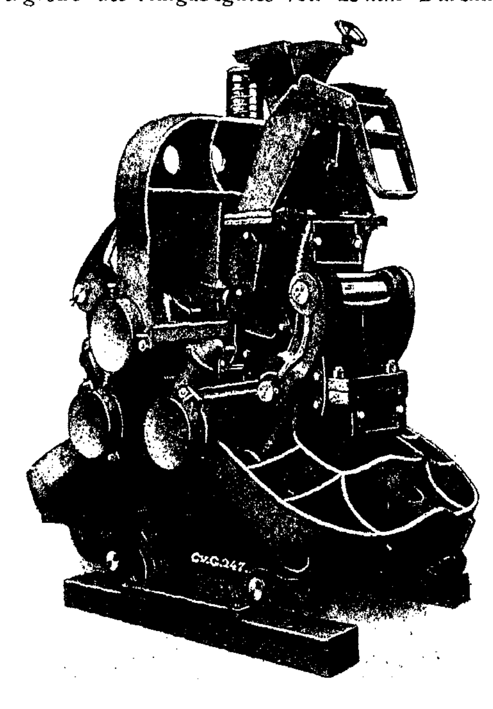


Abb. 40. Maxecon-Mühle.

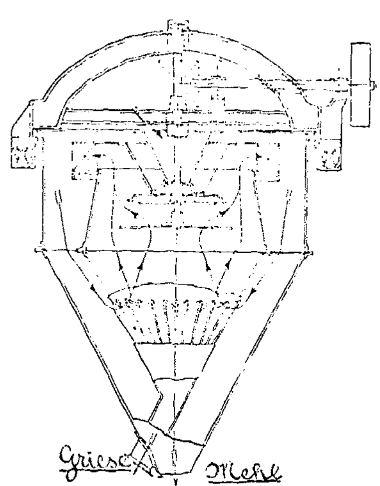


Abb. 41. Windseparator.

Als eine Verbesserung der Kentmühle ist die von der KENT MILL CO. auf den Markt gebrachte Maxecon-Mühle (Abb. 40) anzusehen.

Die Verbesserungen beruhen darauf, daß die Mühle um Drehpunkte bewegliche Lagerbügel besitzt. Zur Sicherung der axialen Richtung der Lager sind die Lagerbügel aus einem Stück hergestellt. Die Lagerschalen sind leicht auswechselbar; der Antrieb erfolgt nur noch mittels einer Riemenscheibe.

Daß das Prinzip der Kentmühle heute wohl als das beste für die Phosphatmüllerei angesehen wird, geht daraus hervor, daß nach Ablauf des Patents für die alte Kentmühle eine ganze Anzahl Firmen, wie die RHEINISCHE MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß (Ringmühle), FRIEDR. KRUPP, Magdeburg-Buckau, GEBR. PFEIFFER, Kaiserslautern, G. LUTHER A.-G., Braunschweig, u. a. m. für diesen Zweck Maschinen auf den Markt brachten, die alle auf demselben Grundprinzip beruhen, die aber in Einzelheiten Änderungen und Verbesserungen erfahren haben.

Eine der Kentmühle sehr ähnliche Konstruktion ist die Ring-Rollen-Mühle der STURTEVANT ENGINEERING CO.

Zu erwähnen bleiben noch zwei Mühlen anderer Konstruktion, die für die Phosphatmüllerei in Betracht kommen, die Roulette-Mühle, die eine Horizontalkugelmühle darstellt (s. Zerkleinerung), und die Fuller-Lehigh-Mühle, die eine Kombination der Zentrifugalkugelmühle (Roulette-Mühle) mit einem Windseparator ist. Bei einem Kraftverbrauch von 65–70 *PS* produziert die Mühle stündlich 4000–4500 *kg* Florida-Rock und 7000–7500 *kg* Gafsa-Mehl. Ein großer Vorteil dieser Mühle ist, daß sie das auf Nußgröße vorgebrochene Material in einem einzigen Mahlgang verarbeitet, ohne besondere Separationsapparate wie bei der Kentmühle; doch spielt auch hier wieder der Feuchtigkeitsgehalt der Phosphate eine große Rolle.

Während die Kugel- und Pendelmühlen mit Siebvorrichtungen versehen sind, müssen bei Kent- und Maxecon-Mühlen besondere Separationsanlagen aufgestellt werden.

Die heute hauptsächlich zur Verwendung kommenden Separationsapparate sind Windsichter und unter 45° geneigte Siebe, die sog. Siebseparatoren.

Beim Windseparator (Abb. 41) gelangt das Material in die Mitte einer Scheibe, breitet sich infolge der Zentrifugalkraft aus und wird schließlich über ihren Rand hinausgeschleudert. Der Separator besitzt einen inneren und einen äußeren Trichter. Das feine Mahlgut wird durch den mittels eines Ventilators erzeugten Luftstrom über den Rand des Innentrichters hinweggeführt, gelangt in den äußeren Trichter und wird von hier zum Sammelsilo geführt. Das grobe Korn wird durch den Innentrichter wieder in die Mitte zurückgebracht. Je nach Geschwindigkeit des Luftstroms kann man nach Bedarf eine feinere oder gröbere Aussichtung vornehmen.

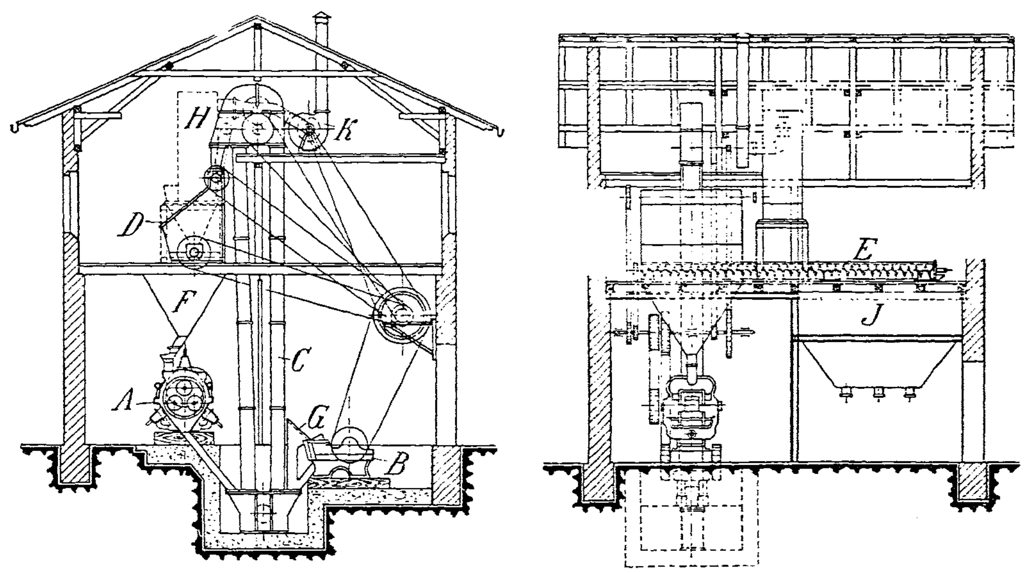


Abb. 42. Maxecon-Mühlenanlage. *A* Maxecon-Mühle; *B* Vorbrecher; *C* Elevator; *D* Siebseparator; *E* Feinmehlschnecke; *F* Mühlensilo; *G* Aufgaberost; *H* Staubfilter; *J* Feinmehlsilo; *K* Exhaustor.

Die Siebseparatoren bestehen aus unter 45° geneigten Sieben und sind in einer Weise vervollkommnet, daß sie keinen Nachteil der früheren Siebsichter mehr zeigen. Die zur Ausscheidung eines genügend feinen Phosphatmehls verwendete Siebgaze kann zufolge der Neigung unter 45° und wegen des großen Quantums an gemischtem Mahlgut, welches stets in Zirkulation gehalten wird, wesentlich gröber sein und daher stärker und widerstandsfähiger als bei den früheren Siebapparaten.

Nachstehend sollen noch einige Mahlanlagen mit Nebenapparaten veranschaulicht werden. Abb. 42 zeigt eine Maxecon-Mühlenanlage mit Siebseparator und Vorbrecher, Abb. 43 eine solche in Verbindung mit Windseparatoren.

c) Der Aufschluß. In allen Rohmaterialien für die Superphosphatindustrie ist die Phosphorsäure bis auf kleine Mengen als Tricalciumphosphat vorhanden, also in einer Form, die für die Pflanze wenig oder gar nicht aufnehmbar ist. Der Aufschluß der Phosphate mittels Schwefelsäure bezweckt die Überführung des unlöslichen phosphorsauren Calciums in die wasserlösliche Form des Monophosphats. Die qualitative Zusammensetzung der verschiedenen Phosphate ist im allgemeinen dieselbe, die quantitative dagegen sehr verschieden. Sie enthalten in sehr wechselnden Verhältnissen Tricalciumphosphat, etwas Phosphorsäure als Diphosphat, kohlensaures Calcium, kohlensaures Magnesium, Eisenoxyd und Tonerde als phosphorsaures und kohlensaures Salz, Eisen als Oxyd und Tonerde als Silicat, Fluor, Brom, Jod als Calciumdoppelsalze, schwefelsaures Calcium, Mangan, Verbindungen organischen Ursprungs und Kieselsäure als Silicate und Sand. Die hauptsächlichsten, sich während des Aufschlusses abspielenden Reaktionen sind nachfolgende, wobei jedoch darauf hingewiesen wird, daß die Vorgänge nicht ausschließlich gemäß nachstehenden Gleichungen verlaufen, sondern daß verschiedene chemische und physikalische Vorgänge die Verhältnisse komplizieren. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Phosphate entsteht Monocalciumphosphat und Calciumsulfat. Letzteres krystallisiert aus und bewirkt ein allmähliches Erstarren der anfangs breiigen Masse, wodurch das gebildete Superphosphat erst verarbeitungsfähig wird:

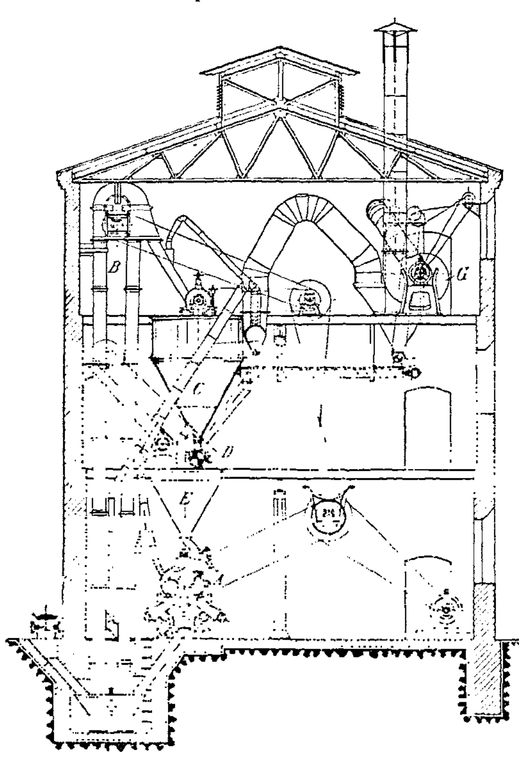


Abb. 43. Maxecon-Mühlenanlage mit Windseparator. *A* Maxecon-Mühle; *B* Elevator; *C* Windseparator; *D* Feinmehlschnecke; *E* Mühlensilo; *G* Exhaustor.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 + 5\,H_2O = CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O + 2\,(CaSO_4 \cdot 2\,H_2O).$$

Daneben verläuft die Umsetzung aber auch derart, daß ein Teil des Tricalciumphosphats in Phosphorsäure verwandelt wird:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 + 6\,H_2O = 2\,H_3PO_4 + 3\,(CaSO_4 \cdot 2\,H_2O),$$

die sich nach einiger Zeit mit dem noch vorhandenen Tricalciumphosphat weiter zu Monocalciumphosphat umsetzt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\,H_3PO_4 + 3\,H_2O = 3\,(CaH_4[PO_4]_2 \cdot H_2O).$$

Ist beim Aufschluß nicht genügend Schwefelsäure vorhanden, so entsteht Dicalciumphosphat, das nicht mehr wasserlöslich, sondern nur noch citratlöslich ist:

$$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 + 6\,H_2O = 2\,CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O + CaSO_4 \cdot 2\,H_2O.$$

Das gleiche Produkt kann übrigens auch nach folgender Gleichung unter bestimmten Verhältnissen entstehen:

$$Ca_3(PO_4)_2 + CaH_4(PO_4)_2 + 8\,H_2O = 4\,(CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O).$$

Dieses Wiederunlöslichwerden der löslich gemachten Phosphorsäure nennt man Rückgang des Superphosphats. Er erfolgt hauptsächlich beim Lagern. Wie Untersuchungen ergeben, findet aber ein derartiger Rückgang besonders leicht statt, wenn in den Rohphosphaten über 3% Eisen- oder Aluminiumverbindungen,

besonders als Sesquioxyde, vorhanden sind. Es bildet sich durch überschüssige Schwefelsäure Ferri- bzw. Aluminiumsulfat:

$$Fe_2O_3 + 3\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O;\ 2\,AlPO_4 + 3\,H_2SO_4 + 9\,H_2O = Al_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O + 2\,H_3PO_4,$$

die sich dann mit dem vorhandenen Monocalciumphosphat zu Ferri- bzw. Aluminiumphosphat umsetzen:

$$Fe_2(SO_4)_3 + CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O + 5\,H_2O = 2\,(FePO_4 \cdot 2\,H_2O) + CaSO_4 \cdot 2\,H_2O + 2\,H_2SO_4.$$

Die Phosphorsäure reagiert dann wie folgt:

$$FePO_4 \cdot 2\,H_2O + 2\,H_3PO_4 \rightleftarrows FeH_6(PO_4)_3 + 2\,H_2O.$$

Besonders schädlich wirkt auch kieselsaure Tonerde, da sie nachträglich Phosphorsäure bindet:

$$Al_2(SiO_3)_3 + 2\,H_3PO_4 = 2\,AlPO_4 + 3\,H_2SiO_3.$$

Von den in den Rohphosphaten enthaltenen Nebenprodukten seien noch Silicate und Fluoride des Calciums erwähnt, die bei dem Aufschluß Flußsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure liefern.

$$CaSiO_3 + H_2SO_4 + 2\,H_2O = CaSO_4 \cdot 2\,H_2O + H_2SiO_3;$$
$$CaF_2 + H_2SO_4 + 2\,H_2O = 2\,HF + CaSO_4 \cdot 2\,H_2O;\ SiO_2 + 4\,HF = SiF_4 + 2\,H_2O;$$
$$SiF_4 + 2\,HF = H_2SiF_6;\ 3\,SiF_4 + 3\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + H_2SiO_3;$$
$$2\,CaF_2 + SiO_2 + 2\,H_2SO_4 = SiF_4 + 2\,(CaSO_4 \cdot 2\,H_2O).$$

Die Mischung des Phosphats mit der Schwefelsäure geschah früher direkt in Gruben, während heute ausschließlich Misch- oder Aufschlußmaschinen gebraucht werden, von denen aus dann die Masse in die Gruben bzw. Aufschließkammern gelangt. Die Kammern wurden früher von Hand entleert, während dies jetzt ausschließlich auf mechanischem Wege erfolgt.

In bezug auf den Feinmehlgehalt des Phosphatmehls ist folgendes zu sagen. Noch bis vor wenigen Jahren hielt man an dem Grundsatz fest, daß, je feiner das Phosphat gemahlen sei, desto besser der Aufschluß werden müßte. Die Erfahrungen mit den Mühlen neuerer Konstruktion haben hingegen gezeigt, daß ein möglichst hoher Feinheitsgrad durchaus nicht allein die Güte des Aufschlusses bewirkt, sondern, daß hier noch verschiedene andere Faktoren mitsprechen:

1. Die Struktur des Mahlgutes, die von der Art des Rohmaterials und von dem Mahlprozeß abhängt;

2. das Verhältnis vom feinsten Staub zum körnigen oder griffigen Teil des Phosphatmehls und

3. die lose und gleichmäßige Verteilung des feinsten Staubes in dem ganzen Mahlprodukt.

Schon vor längeren Jahren machte man die Beobachtung, daß von Mahlgängen stammendes Mehl sich weitgehender aufschloß als solches, das bei gleicher Feinheit auf Kugelmühlen hergestellt war. Dieselbe Erfahrung machte man, wenn auch in geringerem Maße, als sich die Griffinmühle einige Jahre gut eingeführt hatte, indem das von dieser Mühle kommende Mehl einen besseren Aufschluß ergab. Damals suchte man sich diese Tatsache einfach damit zu erklären, daß die verschiedene Struktur der beiden Mühlenprodukte den ungleichartigen Aufschluß bedinge. Als dann aber die Kentmühle ihren raschen Eingang in der Phosphatmüllerei hielt und man noch günstigere Resultate erzielte, stellte man genaue Untersuchungen an, und diese haben ergeben, daß das bessere Resultat auch auf das Verhältnis vom Staub zum Feinkorn zurückzuführen ist. Daß in amerikanischen Düngerfabriken gröbere Phosphate verarbeitet wurden, wußte man wohl; doch fand dies wenig Anklang. Erst nach Einführung der Kentmühle fing man auch in Deutschland an, Versuche mit gröber gemahlenem Phosphat zu machen, und stieß dabei auf die Tatsache, daß selbst bei bedeutender Erhöhung des Rückstandes auf Normalsieb Nr. 100 von AMANDUS KAHL ein besserer Aufschluß erzielt wurde als bei einem Mehl mit feinerer Mahlung auf der Kugelmühle. So schließt Florida-Phosphat, auf Kentmühle gemahlen mit nur 70–75% Feinmehl, mit nur 0,7–0,8% unlöslicher Phosphorsäure auf, während bei Mahlung auf Kugelmühlen immer mit durchschnittlich 1% unlöslicher Phosphorsäure gerechnet werden mußte, selbst wenn man den Feinmehlgehalt nicht unter 85% sinken ließ. Ozean-, Nauru- und ähnliche leicht aufschließbare Phosphate kann man bei Mahlung auf Kentmühle noch mit nur 70–65% Feinmehlgehalt aufschließen, ohne einen schlechten Aufschluß befürchten zu müssen. Bedingung ist jedoch, daß auch das Grobmehl eine gleichmäßige feine Körnung besitzt und bis auf wenige Prozente Normalsieb Nr. 70 passiert.

Die theoretische Ursache dieser Erscheinung muß hauptsächlich in folgenden 3 Momenten zu suchen sein:

1. Bei Phosphatmehlen, die von Mühlen kommen, die wie der alte Mahlgang und die Kentmühle mehr durch Reißen als durch Druck zerkleinern, wie letzteres bei der Kugelmühle und allen

ähnlichen der Fall ist, ist die Struktur der feinsten Körner, wie unter dem Mikroskop zu erkennen ist, viel zerrissener und ungleichmäßiger; die Oberfläche und dementsprechend die Angriffsfläche für Säure ist erheblich größer.

2. Der Prozentsatz an Staub ist viel geringer, das Mahlgut ist griffiger, körniger und
3. ist die Verteilung des feinsten Staubes lose und locker.

Es sind hier nicht, wie bei Kugelmehlprodukten, die feinen Poren der Körnchen durch Staubmehl verstopft, da bei Mahlgängen und noch mehr bei Kentmühlen das Phosphat im raschen Gang durch die Mahlvorrichtung gerissen und dann sofort separiert wird, u. zw. in einer stark bewegten Atmosphäre, die eine gute Durchmischung von Staub und Korn bewirkt, aber ein Verstopfen der Poren verhindert. Bei Kugelmühlen bleibt das Mahlgut länger in der Mühle; durch das fortwährende Daraufabrollen der Kugeln wird mehr Staub erzeugt, der durch den ausgeübten Druck in die Poren gedrückt wird. Inwieweit ein großer und ungleichmäßig verteilter Prozentsatz von Staubmehl den Aufschluß ungünstig beeinflußt, erklärt die Erfahrung, daß der Aufschluß von Staubmehl explosionsartig schnell vor sich geht und hierbei noch gar nicht mit der Säure in Berührung gekommene Phosphatteilchen bei dem schnellen Erstarren eingeschlossen und so dem Angriff der Säure entzogen werden. Ein mehr körniges Mehl wird dagegen langsamer und gleichmäßiger, aber dafür umso weitgehender aufgeschlossen.

Der Phosphataufschluß wird in bezug auf die dazu verwendete Schwefelsäure im allgemeinen in der alten Weise durchgeführt. Nur ist man heute zu einer etwas stärkeren Säure übergegangen. Bei Florida-Phosphaten nimmt man am besten Säure von etwa 57% SO_3; Ocean-, Nauru- und die stark kohlensäurehaltigen Phosphate schließt man vorteilhaft mit Säure von 54–55% SO_3-Gehalt auf. Die Temperatur soll 30^0 nicht übersteigen und auch nicht unter 15^0 heruntergehen. Maßgebend für die Stärke der Säure ist der Kalkgehalt, die zur Gipsbildung erforderliche Wassermenge, die zu erwartende Wasserverdunstung, die sich im Keller entwickelnde Temperatur sowie die Schnelligkeit, mit der das in den Keller abgelassene breiige Reaktionsgemisch erstarrt. Das schwerer aufschließbare Florida-Phosphat verträgt am ehesten eine etwas stärkere und wärmere Säure, da dadurch die Reaktion zu Anfang energischer eingeleitet wird. Bei Ocean-Phosphat soll man Stärke und Temperatur der Säure möglichst niedrig halten, weil sein Aufschluß sehr schnell vor sich geht, so daß man den Mischprozeß möglichst abkürzen muß, um ein Erstarren der Masse im Mischtopf zu vermeiden. Der Aufschluß der Phosphate geschieht nach wissenschaftlichen Berechnungen. Nachdem von dem betreffenden Phosphat eine Generalanalyse angefertigt worden ist, wird hiernach die Säuremenge berechnet und je nach der Art des Phosphats ein Zuschlag von 3–5% Säure gegeben. Die analytische Kontrolle der Probeaufschlüsse zeigt dem Fabrikanten, inwieweit in der Säurebemessung Änderungen vorgenommen werden müssen.

Zu Anfang wurden in der Superphosphatindustrie nur Knochen und Knochenasche verarbeitet, u. zw. in offenen Gruben. Phosphat und Säure wurden in diesen nach bestimmtem Verhältnis gemischt und nach dem Erstarren ausgegraben. Als jedoch die Mineralphosphate in großen Mengen zur Verarbeitung gelangten, machten die auftretenden Fluorgase ein derartiges Arbeiten unmöglich, und man ging zu geschlossenen gemauerten Kammern über.

Man baut die sog. Keller stets 4eckig, die Wände sind 2 Steine stark und mit einem Futter von säurebeständigem Material ausgekleidet. Die Decke ist gewölbt; die Wände sind durch Schienen verankert. Die Entleerungstüren werden während des Mischens durch Holztüren verschlossen; sie sind 2 *m* hoch und $1^1/_2$ *m* breit. Die Ware selbst soll im Keller wegen der Gefahr des Verschüttens beim Entleeren von Hand nicht höher als 2 *m* liegen. Die Ausdehnung der Keller ist 4–5 *m* in Länge, Breite und Höhe; man mischt in ihnen 30–60 *t*. Für größere tägliche Produktionen baut man mehrere Keller und stets paarweise nebeneinander, mit einer Zwischenwand. Das Füllen geschieht durch einen Mischtopf, der bei nur einem Keller in der Mitte der Decke, bei zwei nebeneinanderliegenden Kellern in der Mitte auf der Verbindungswand eingemauert ist. Der Mischtopf ist aus Gußeisen hergestellt, unten rund und für jeden Keller, den er bedienen soll, mit einer Öffnung versehen, die während des Einrührens mittels eines gußeisernen Klappventils verschlossen ist. In den Mischtopf reicht eine im Topf mit Rührschaufeln versehene vertikale Welle, die als Rührwerk dient. Der Mischtopf fast etwa 0,6–1 *t*. Bei – infolge großen Kohlensäuregehalts – stark schäumenden Phosphaten muß man die Chargen verringern. Zu erwähnen ist hier auch ein neuartiger Mischtopf von MORITZ (3. Kongreß für Technische Chemie, Paris 1924, S. 138). Dieser Topf hat die Form einer nach innen gewölbten flachen Schale; das Rührwerk befördert das Mischgut von innen nach außen. An der Peripherie sind zwei Auslaufklappen für die Bedienung zweier Kammern vorgesehen. Der ganze Apparat ist verbleit. – Außerdem ist noch ein von LÜTJENS & LUDEWIG (*D. P. a.* L 58980) konstruierter Rührtopf zu erwähnen, der das Einrühren kontinuierlich gestalten soll.

Soll das Mischen beginnen, so wird zunächst das Rührwerk in Betrieb gesetzt und dann gleichmäßig das für jede Mischung abgewogene Phosphatmehl mit der genau dazu berechneten und abgemessenen oder in neuerer Zeit auch abgewogenen Menge Schwefelsäure in den Topf gegeben. Nach etwa $^1/_2$—1′ Mischdauer wird der Hebel des Klappventils gezogen, und die Mischung stürzt in den Keller. Beim Loslassen des Hebels schließt das Ventil von selbst durch ein am Hebel befestigtes Gegengewicht. Es wird so Mischung auf Mischung in den Keller gelassen, bis er zu bestimmter Höhe gefüllt ist. Die Schwefelsäure wird mittels Pumpen oder Preßluft von einem großen Vorratssäurekasten, der sich am Fuße der Keller befindet, oder auch, wenn mit der Düngerfabrik eine Säurefabrik verbunden ist, von dieser direkt in ein oberhalb des Kellers befindliches Bassin gepumpt, von wo die für jede Mischung nötige Menge Säure in den Meß- oder Wiegekasten abgelassen wird. Genaue Einstellung der Stärke und Temperatur der Säure ist unbedingt erforderlich. Um dies genau zu regulieren, sind häufig in den Säurekästen Heiz- und Kühlschlangen angebracht, wie auch eine Luftleitung, um mittels Preßluft die Säure gut durchmischen zu können. Die früher viel zum Pumpen der Säure benutzten Kolben- und Membranpumpen verschwinden immer mehr; Zentrifugalpumpen aus Steinzeug, Gußeisen und Hartblei in den verschiedensten Konstruktionen sind mit recht gutem Erfolg an deren Stelle getreten. Jedoch sind auch Druckfässer (s. d. Bd. **IV**, 1), KESTNERsche Pulsometer u. a. als recht geeignet selbst heute noch zu bezeichnen.

In fast allen Anlagen wird heute das Phosphatmehl direkt von der Mühle automatisch durch Schnecke, Becherwerk oder Transportband zu einem großen Sammelsilo gebracht, von wo es wieder mittels Elevators in ein kleines Silo über der Wägevorrichtung der Aufschließerei gebracht wird. Automatische Wägung des Mehles, die viel für sich hat, ist in neueren Anlagen verhältnismäßig viel eingeführt; doch ist sie, namentlich bei älteren Apparaten und besonders auch, wenn sie von einem großen Sammelsilo aus stattfindet, oft recht ungenau. Die verschieden hohe Füllung des Silos und der dadurch auf die fallende Mehlsäule verschieden stark ausgeübte Druck bewirkt ein zu frühes bzw. zu spätes Funktionieren der Wägevorrichtung, so daß die einzelnen Wägungen sehr stark differieren. Da die Säurebemessung dagegen immer dieselbe bleibt, muß natürlich der Aufschluß darunter leiden. Eine halbautomatische Waage, bei der die mechanische Wägung durch Hand reguliert wird, veranschaulicht Abb. 44. Durch *D. R. P.* 348 711 ist DR. BRUHN ein Apparat geschützt worden, der das mühelose ununterbrochene und automatische Abwägen von Phosphatmehl und Säure gestattet, und dessen Konstruktion so eingerichtet ist, daß Fehl-Wägungen und -Mischungen nicht vorkommen. Durch diese Apparatur erfolgt also die Zuführung der Rohstoffe zu den Behältern und zur Aufschlußbirne sowie das Entleeren des Gemisches in die Kammern. Auch die Einstellung der Rührdauer für die einzelnen Mischungen erfolgt selbsttätig. Dieser Apparat wird von FRIEDR. KRUPP, Essen, hergestellt; er hat sich in der Praxis bestens bewährt und ist in *Chem.-Ztg.* **1921**, 57 eingehend beschrieben, worauf verwiesen werden muß.

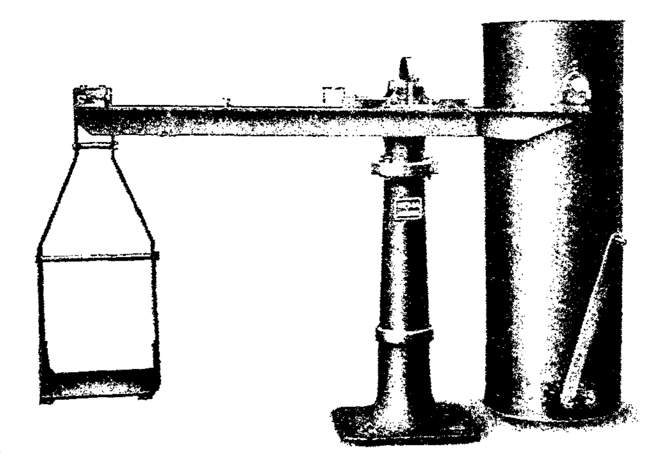


Abb. 44. Phosphatwaage der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß.

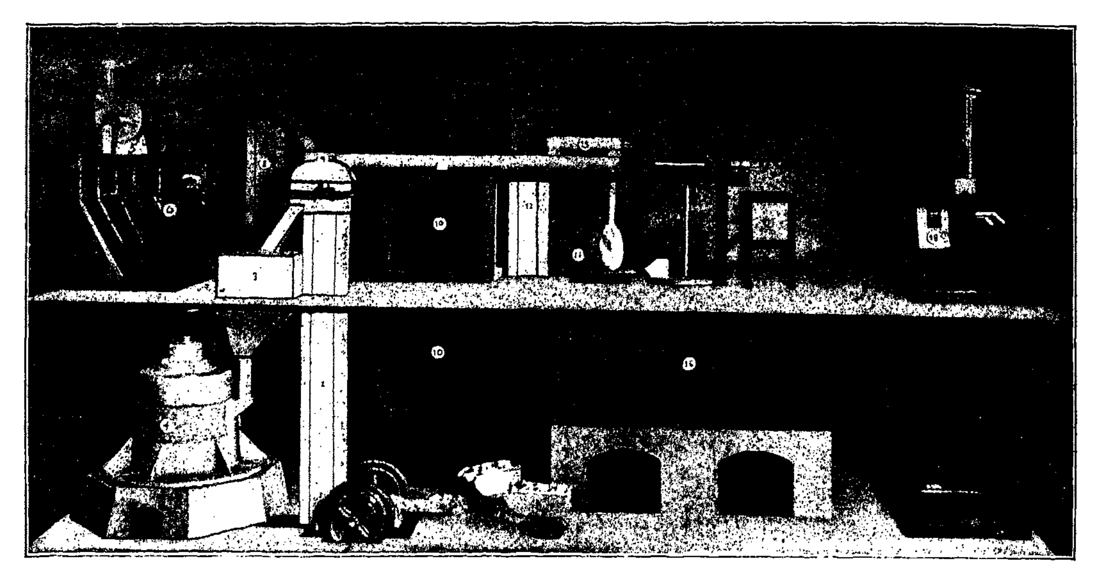


Abb. 45. Modell einer modernen Superphosphatfabrik der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß a. Rh.

1 Backenbrecher für Rohphosphat; *2* Elevator für Rohphosphat; *3* Behälter für gebrochenes Phosphat; *4* Mörsermühle; *5* Exhaustor; *6* Staubkammer mit Staubsammelschnecke; *8* Elevator für Phosphatmehl; *9* Transportschnecke für Phosphatmehl; *10* Phosphatmehlsilo; *12* Elevator zur Aufschließerei; *13* Transportschnecke zur Waage; *14* Waage für Phosphatmehl; *15* Aufschließmaschine; *16* Aufschließkammer; *17* Meßgefäß für Säure; *18* Exhaustor für Aufschließgase; *19* Absorptionskammer.

Abb. 45 zeigt ein Modell einer modernen Superphosphatfabrik der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK in Neuß.

Die beim Aufschluß gebildeten Gase von CO_2, SiF_4, H_2SiF_6, H_2O, HCl, J, JH u. s. w. und sich durch Einwirkung von H_2O auf SiF_4 bildende feinstverteilte H_2SiO_3 werden aus den Aufschlußkellern durch damit verbundene Kanäle mittels Ventilatoren abgesaugt und in eine Absorptionsanlage gedrückt. Hier wird das Nebenprodukt der Superphosphatfabrikation, das Kieselfluornatrium, gewonnen (vgl S. 47).

d) Verarbeitung des Superphosphats. Der Aufschluß im Keller ist innerhalb 3^h beendet, d. h. der in den Keller abgelassene Brei ist zu einer porösen, festen Masse erstarrt; alle in Form des Tricalciumphosphats vorhanden gewesene Phosphorsäure ist, bis auf einen kleinen Rest, der normalerweise nach etwa 24stündigem Ruhen auf Lager 1% nicht überschreiten soll, in das primäre wasserlösliche Calciumphosphat übergeführt. Der frei gewordene Phosphatkalk sowie der kohlensaure Kalk ist in Gips übergeführt worden, welcher auskrystallisiert ist und sozusagen das Skelett des Superphosphats bildet. Trotzdem die Hauptreaktion nach 3^h beendet ist, schreibt die Gewerbeordnung vor, daß die Entleerung von Hand erst nach 12^h vorgenommen werden darf, da die noch vorhandene Temperatur von bis zu 130^0 sowie die noch nach 3^h in großen Mengen entweichenden schädlichen Gase die Arbeiter schwer schädigen würden.

In Fabriken, die noch keine automatische Kellerentleerung haben – das Gegenteil dürfte aber heute in der Mehrzahl der Betriebe der Fall sein –, geschieht die Entleerung von Hand, nachdem man nach dem beendeten Aufschluß das Superphosphat in der geschlossenen Kammer 12^h der Reaktion überlassen hat. Meistens wird das Fabrikat mit eisernen Kippwagen ausgefahren oder von Hand in einen vor dem Keller vorbeilaufenden Transporteur entleert, von wo es in einen schräg nach oben laufenden Elevator abgeladen wird, um vor dem Zulagerbringen weiterbehandelt zu werden.

Das aus dem Keller kommende frische Superphosphat wird nach verschiedenen Methoden weiterverarbeitet, ehe es auf Lager kommt. Es enthält noch 6–9% freie Säure (auf P_2O_5 berechnet) und 12–16% Wasser. Früher passierte das aus dem Keller kommende Material Trockenanlagen der verschiedensten Konstruktion, die

fast alle auf dem Prinzip beruhen, daß der langsam durch den Apparat transportierten Ware ein Gegenstrom heißer Luft zugeführt wird, die bis zu 5% Wasser mit fortführt. Es kommen hier in Frage die Patent-Union-Darre (*D. R. P.* 85273), die Darre von MÖLLER & PFEIFFER, der Gegenstromapparat von A. WOCKE (*D. R. P.* 125362) u. a. m. Heute ist diese Art der Trocknung fast überall aufgegeben. Man ersetzt sie bei großer Ersparnis und mit sehr gutem Erfolg entweder 1. durch das Neutralisationsverfahren von KLIPPERT, oder 2. durch das „Union"- und 3. durch das „Schabeverfahren". Das Neutralisationsverfahren beruht darauf, daß man dem frischen, noch heißen Superphosphat je nach seinem Gehalt an freier Phophorsäure einen bestimmten Prozentsatz eines leicht zersetzlichen Phosphats, wie Algier-Phosphat oder entleimtes Knochenmehl, zusetzt, im Durchschnitt etwa 3%. Durch diesen Zusatz wird durch teilweisen Aufschluß des zugesetzten Phosphats der Gehalt an freier Säure vermindert und durch neue Gipsbildung ein Teil des Wassers gebunden. Entleimtes Knochenmehl wirkt schneller als Algier-Phosphat, wird weitgehender aufgeschlossen und gibt dem Superphosphat ein besseres Aussehen. Bei Anwendung von Algier-Phosphat erreicht man jedoch auch gute Resultate und zieht dieses wegen des fast 3mal so billigen Preises im allgemeinen vor.

Nach dem Neutralisierungsprozeß wird das frische Superphosphat verschieden weiterbehandelt und zerkleinert, ehe es auf Lager kommt. Der einfachste Weg ist, das vom Keller kommende Superphosphat unter Zusatz von Phosphatmehl zum Trocknen durch eine Schleudertrommel zu schicken; nach Passieren eines Siebes wird es dann auf Lager gebracht. Dieses Verfahren verlangt jedoch einen besonders vorsichtigen und trockenen Aufschluß.

Nach dem Union-Verfahren von KLIPPERT passiert das Superphosphat eine sog. Krümelmaschine. In einem innen mit horizontal befestigten Eisenstäben versehenen, abgestumpften, auf dem Kopf stehenden Kegel rotiert eine ebenfalls mit Eisenstäben in strahlenförmiger Anordnung versehene eiserne Welle, deren Stäbe wie bei den Stachelwalzen jedesmal in die Zwischenräume zwischen 2 Stäben des abgestumpften Kegels zu liegen kommen. Das Superphosphat wird oben mit dem zum Neutralisieren nötigen Phosphatmehl durch ein Eisengitter aufgegeben, in der Maschine zerkleinert und fällt unten aus der Maschine auf Haufen. Nach 1–2tägigem Lagern wird es durch Siebdesintegratoren geschickt und auf Lager gebracht.

Die Schabemaschine von DR. F. LORENZ NACHF., DR. J. LÜTGENS, Hannover (*D. R. P.* 306922), besteht aus einer eisernen vertikalen Welle, an der unten 12 eiserne Messer befestigt sind. Die 12 Messer gehen vor der Öffnung, die das Superphosphat passiert, mit 30 Touren in der Minute vorbei, so daß 3600 Schnitte in der Minute gemacht werden. Die aufgegebenen Superphosphatschollen werden ähnlich wie bei einer Rübenschnitzelmaschine in äußerst feine Scheibchen zerschnitten, die infolge ihrer Porosität sofort zerfallen, wobei noch eine bedeutende Wasserverdunstung stattfindet. Nach dem Passieren der Schabemaschine gelangt das Superphosphat in ein sog. Schabesilo, in dem durch geeignete Ventilation nochmals eine Trocknung stattfindet. Nach 8–12stündigem Lagern wird die Ware, nachdem sie vorher noch über ein Sieb geführt worden ist, mittels Hängebahn auf Lager geschafft. Der Siebrückstand wird zur Schabemaschine zurückbefördert.

In den großen, geräumigen und luftigen Lagerräumen wird das Superphosphat heute 6–10 *m* hoch geschüttet. Hier lagert die fertige Ware bis zum Versand; zum Teil wird sie mit schwefelsaurem Ammoniak, Salpeter, Kalisalzen, zuweilen auch mit organischen Stickstoffträgern, wie Horn-, Blut-, Fleisch-, Fischmehl und Guanos, in den verschiedensten Verhältnissen zu Mischdüngern verarbeitet.

Ein gutes Superphosphat soll gleichmäßig fein und trocken sein. Die Trockenheit soll so sein, daß es sich mit Maschinen oder mit der Hand gut ausstreuen läßt. Es soll nicht schmieren, aber auch nicht so trocken sein, daß es verstaubt. M. ULLMANN (Die wasserlösliche Phosphorsäure, Hamburg 1893) hat gefunden, daß das Verhältnis der Ausnutzung feinen und trockenen Superphosphats zu grobkörnigem sich verhält wie 5:4, d. h. daß mit 4 Tl. Ware von guter Beschaffenheit dasselbe erreicht wird, wie mit 5 Tl. schlechten Superphosphats bei gleichem Prozentgehalt.

Das Lager des frischen Superphosphats durfte früher eine gewisse Höhe nicht überschreiten, da man sich sonst einem Rückgang der wasserlöslichen Phosphorsäure aussetzte. Nachdem man aber dessen Ursache (vgl. S. 34) erkannt hatte, hat man Mittel und Wege gefunden, den Rückgang zu mildern. Hat man nach der

Analyse des Rohphosphats einen Rückgang zu befürchten, so kann man diesem durch reichlichere Bemessung der Schwefelsäure zum Aufschluß und schnelles Verarbeiten des frischen Superphosphats zu Ammoniakmischdüngern entgegenarbeiten.

Wie im vorhergehenden beschrieben, wurde bis vor wenigen Jahren im allgemeinen in allen Superphosphatfabriken gearbeitet. Wenn auch in theoretischer Beziehung keine allzu großen Änderungen eingetreten sind, so ist doch in maschineller und technischer Beziehung ein gewaltiger Umschwung zu verzeichnen. Kommt man heute in eine modern eingerichtete Superphosphatfabrik, so ist man erstaunt, wie man es verstanden hat, die schwierigsten und unangenehmsten Arbeiten, die früher von Hand verrichtet werden mußten, durch maschinelle Anlagen erledigen zu lassen. Wohl für wenige Industrien war es so wie gerade für die Superphosphatindustrie zu einer Lebensfrage geworden, infolge rapiden Steigens der Rohstoffe im Preis, der teuren Arbeitslöhne und der einsetzenden großen Konkurrenz, durch verbesserte maschinelle Einrichtungen und Erfindung neuer Maschinen von den gerade für diese Industrie schwer erhältlichen Arbeitskräften unabhängiger zu werden. Die Einnahme der gewaltigen Mengen von Rohstoffen, deren Bewegung sowie die des fertigen Düngers in der Fabrik, die Bewältigung der Versandware, die sich in wenigen Wochen abspielen muß, was vor etwa 10 Jahren noch fast ausschließlich alles durch Handarbeit geschah, wird heute in weitestem Maße mechanisch bewerkstelligt. Mächtige elektrische Krane nehmen in kurzer Zeit die in großen Dampferladungen ankommenden Rohmaterialien auf, ein weitausgedehntes Netz von zum Teil elektrischen Hängebahnen und Transportanlagen der verschiedensten Art bewältigen die Bewegung der Massen in der Fabrik, und viele maschinelle Hilfsmittel fördern eine schnelle Verladung. In jeder Beziehung von einschneidenster Bedeutung sind jedoch die maschinellen Einrichtungen für die Kellerentleerung geworden.

Wie bereits oben bemerkt, sind die Aufschlußkeller zum Absaugen der schädlichen Gase mit Ventilatoren versehen. Solange die Keller gefüllt werden und dabei alle Türen fest verschlossen sind, arbeiten sie recht gut; aber ein jeder, der den Betrieb kennt, weiß, wie oft beim Entleeren bei offenen Arbeitstüren, wenn Störungen eintreten, die Ventilatoren unvollkommen arbeiten, und daß dann nicht nur die im Keller arbeitenden Leute, trotz Verwendung von Mundschwämmen und Respiratoren, in den heißen, engen Kammern unter den beim Losmachen der noch mindestens 100° heißen Ware sich entwickelnden heißen, sauren Gase bei der anstrengenden Arbeit sehr zu leiden haben, sondern daß auch diese Gase in die übrigen Fabrikräume entweichen und die dort beschäftigten Arbeiter schwer belästigen. Da auch die in den Kellern arbeitenden Leute immer mit äußerster Anstrengung schaffen, um möglichst schnell die Ware herauszubekommen, wird nicht immer die nötige Vorsicht beobachtet, und trotz der strengen Arbeitsvorschriften und scharfen Aufsicht sind Unfälle durch Verbrennungen, Augenverletzungen (Tragen von Brillen ist in der feuchten Atmosphäre unmöglich), Quetschungen und Verschüttungen mit schon öfters tödlichem Ausgang durch die unvorsichtig durch Untergraben losgemachten und plötzlich niederstürzenden Massen gar nichts Seltenes. Durch verbesserte gute Ventilation und Anpassung der Arbeitsgeräte suchte man diesen Übelständen so gut wie möglich zu steuern; doch war ein völliges Verhindern bei der früheren Arbeitsweise nicht zu erreichen. Infolge der sich mit dem gewaltigen Aufschwung der Industrie häufenden Unfälle sah sich auch die Gewerbeinspektion veranlaßt, strengere Vorschriften zu erlassen, und drängte den Fabrikanten, für die Kellerentleerung maschinelle Einrichtungen zu beschaffen. Die erste Erfindung wurde 1902 J. LÜTGENS in Hannover patentiert (*D. R. P.* 140 841). Sie beruht darauf, daß die Keller durch einen im Boden befindlichen Schlitz in eine Transportanlage entleert werden, wodurch gleichzeitig durch bessere Luftzirkulation eine gute Ventilation erzielt werden soll. Aber immerhin müssen die Keller durch Handarbeit entleert werden, so daß die Vorteile gegenüber der alten Methode nur gering sind. Im Dezember 1905 wurde dann die Frage der automatischen Kellerentleerung als sehr dringlich in der Versammlung des VEREINS DEUTSCHER DÜNGER-FABRIKANTEN zu Hamburg zur Sprache gebracht und infolgedessen eine große Anzahl der in der Industrie tätigen Herren dadurch angeregt, der Lösung dieser Frage näherzutreten. In kurzer Zeit wurden dann durch KELLER, die CHEMISCHE FABRIK A. G. VORM. MORITZ MILCH & CO., sowie G. HÖVERMANN nicht weniger als drei voneinander unabhängige Maschinen konstruiert und patentiert, nachdem schon 1901 JOH. CYGANECK, Kattowitz, in den *D. R. P.* 140 131 und 141 489 solche angegeben hatte, die aber wenig Anklang gefunden hatten. Im Laufe der letzten Jahre wurde noch im In- und Ausland eine große Anzahl ähnlicher Maschinen erfunden, und es gibt heute wohl nur noch vereinzelt Fabriken, die nicht die eine oder andere aufgestellt haben. Die bekanntesten Verfahren sind von: 1. DR. KELLER der ANGLO-CONTINENTALEN (vorm. OHLENDORFFschen) GUANO-WERKE, Hamburg (*D. R. P.* 189 245); 2. der CHEMISCHEN FABRIK A. G. VORM. MORITZ MILCH & CO., Danzig (*D. R. P.* 193 916); 3. GUSTAV HÖVERMANN, Hamburg (*D. R. P.* 196 938); 4. H. BURGHARD & CO., Hamburg (*D. R. P.* 233 351); 5. DR. J. LORENZ NACHF., DR. J. LÜTGENS (*D. R. P.* 140 841); 6. STEINMEYER (*D. R. P.* 227 649); 7. WENK, Basel (*D. R. P.* 243 369); 8. AKTIE-

BOLAGET SVENSKA in Malmö (*D. R. P.* 231 688); 9. BINARD, Brüssel (*D. R. P.* 257 191); 10. JAKOB BESKOW, EKEDAHL (*Belg. P.* 214 324); 11. PARENT, Paris (*Ö. P.* 60036); 12. DELPLACE (*Belg. P.* 233 289); 13. BLETRY (*F. P.* 423 995); 14. FREUDENTHAL (*A. P.* 1 013 334); 15. ALEGRI (*Ital. P.* 96958); 16. POZZI (*E. P.* 8982); 17. ALBERT, Biebrich (*D. R. P.* 235 529), u. a. m. Von den vielen Apparaten haben die meisten nur örtliche Bedeutung für den Erfinder und haben im allgemeinen das Grundprinzip der bekanntesten Maschinen in anderer Ausführung verwertet. Eine große Anzahl hat mit mehr oder weniger Erfolg versucht, das Verfahren der CHEMISCHEN FABRIK A. G. VORM. MORITZ MILCH & CO. umzugestalten. Diese Nachahmungen verwerten wie MILCH ein rotierendes Messerwerk; es kommt dies auch beim HÖVERMANNschen Patent zum Ausdruck. In Italien sind verschiedentlich die Patente von ALEGRI und POZZI in Gebrauch; auch POZZI hat die Idee von MILCH aufgenommen. Nächst dem Verfahren der ANGLO-CONTINENTALEN (vorm. OHLENDORFFschen) GUANO-WERKE, das auch besonders im Auslande große Verbreitung gefunden hat, sind wohl die bekanntesten Apparate die von der CHEMISCHEN FABRIK A. G. VORM. MORITZ MILCH & CO., HÖVERMANN, WENK, BESKOW und der SVENSKA A.-G., die nachstehend beschrieben werden sollen.

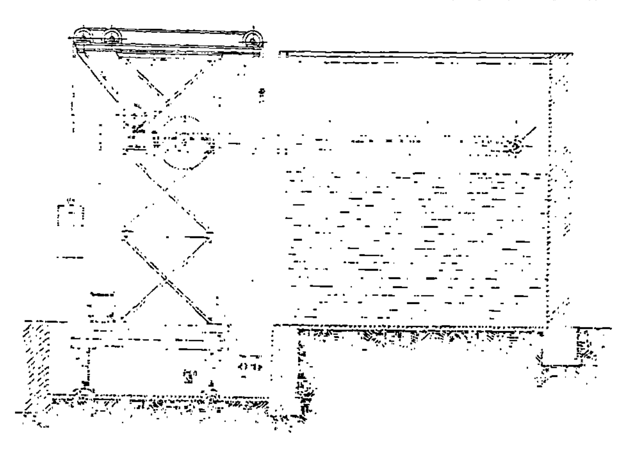


Abb. 46. Kellerentleerung der ANGLO-CONTINENTALEN GUANO-WERKE.

1. Maschine der ANGLO-CONTINENTALEN (vorm. OHLENDORFFschen) GUANO-WERKE (Abb. 46, System DR. KELLER).

Die bisher übliche viereckige Form der Kammer mit Aufschließvorrichtung wird beibehalten. Bei Umbauten vorhandener alter Kammeranlagen wird die Vorderwand vollkommen herausgebrochen und in ihrer ganzen Breite durch eine mit Seitenführung versehene, dichtschließende Holztür ersetzt, die während des Entleerens in die Höhe gezogen wird. Die Maschine selbst besteht aus einem waagrecht und senkrecht beweglichen Ausleger, der an einer umlaufenden Kette, ähnlich den Kratzertransporteuren, abwechselnd Messer und Schaufelbleche trägt. Die Messer schneiden das Superphosphat in dünnen Schichten ab, und die Schaufelbleche befördern es auf der Oberfläche des Superphosphatblocks nach außen in eine vor der Kammer, etwas tiefer als der Kammerboden, befindliche horizontale Transportanlage. Durch abwechselndes Anbringen von Messern und Schaufelblechen wird ein Verschmieren des Superphosphats vollkommen vermieden. Voraussetzung ist jedoch, daß die Messer etwas breiter sind als die Schaufelbleche. Während des Entleerens befindet sich der Ausleger in waagrechter Haltung in der Kammer. Er ist an einem fahrbaren kranartigen Gestell befestigt, auf dem sich der zum Antrieb nötige Motor befindet. Das Gestell läuft auf Schienen und wandert von einem Ende der Kammer zum andern, wie es die gleichmäßige Entleerung der Kammer verlangt. Die Fortbewegung der ganzen Maschine sowie das Senken des Auslegers, das mit der Abnahme der Höhe des Superphosphats in der Kammer erfolgen muß, geschieht selbsttätig. Ist die Kammer entleert, so wird der Ausleger von Hand mittels einer Winde hochgezogen. Die ganze Anordnung ist so getroffen, daß der Apparat nach Entleeren einer Kammer vor eine zweite und weitere Kammer gefahren werden kann, um dort in Tätigkeit zu treten. Die schabende Bewegung der Messer bewirkt eine feine Verteilung, damit verbunden eine starke Wasserverdunstung des Superphosphats. Die Maschine entleert in der Stunde bis zu 30 *t*; die Leistung hängt ganz von den Größenverhältnissen der Anlage ab. Der Verschleiß ist gering. Diese Maschine, welche die erste Entleerungsmaschine darstellt, wurde im März 1906 zum Patent angemeldet, nachdem sie sich vorher längere Zeit im Betrieb bewährt hatte.

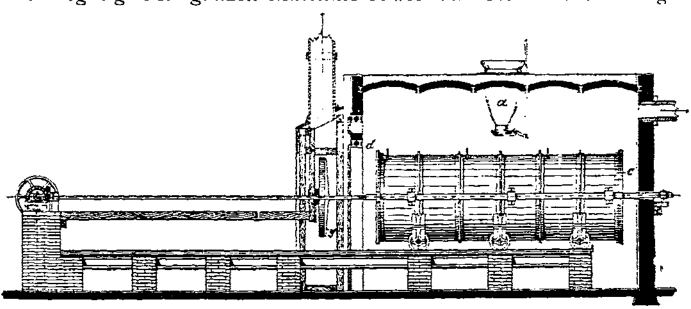


Abb. 47. Kellerentleerung der CHEMISCHEN FABRIK A. G. VORM. MORITZ MILCH & CO.

2. Verfahren der CHEMISCHEN FABRIK A. G. VORM. MORITZ MILCH & CO., Danzig (Abb. 47), System DR. GRIESEL, Schellmühl.

Auch hier können alte vorhandene Anlagen benutzt werden, wenn die bestehenden Größenverhältnisse der Kammern zu dem in bestimmten Maßen gelieferten eisernen Zylinder passen. Während aber der vorbeschriebene Apparat mehrere Kammern bedienen kann, verlangt jede Maschine von MILCH eine Kammer für sich. Der Superphosphatbrei wird aus dem Mischtopf *a* in einen in einer

gewöhnlichen gemauerten Kammer befindlichen eisernen, horizontal liegenden Zylinder, der auf Schienen läuft, entleert. Das Herausnehmen des Superphosphats geschieht innerhalb der Kammer. Die Ventilationsanlage kann in der alten Weise angebracht werden. Der fahrbare Kessel ist an der hinteren Stirnwand durch einen eisernen angenieteten Deckel *c* verschlossen, an der Vorderwand durch einen abnehmbaren Holzdeckel. Oben und unten befindet sich im Zylinder der ganzen Länge nach ein Schlitz. Der obere ist stets offen, der untere wird während der Füllung durch eine Anzahl hölzerner, leicht zu öffnender Klappen, die mittels Scharniere befestigt sind, verschlossen gehalten. Die Klappen müssen aus 2 Lagen bestehen, die innere, der Abnutzung leicht ausgesetzte, kann schnell mit geringen Kosten ersetzt werden. Zum Entleeren wird der ganze Kessel mittels an beiden Seiten befindlicher Transportspindeln gegen eine schneidende und rotierend wirkende, außerhalb der Kammer befindliche Messervorrichtung *y* bewegt, welche die Ware in dünnen Scheiben herausschneidet, ohne einen schmierenden Druck auf das Superphosphat auszuüben. Die Schnelligkeit der Entleerung hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der die Messervorrichtung rotiert und mit der der Kessel gegen diese Vorrichtung bewegt wird. Beide Bewegungen lassen sich gegenseitig einstellen. Das herausgeschnittene Superphosphat fällt durch den unteren geöffneten Schlitz des Kessels direkt in Hängebahnwagen oder auf eine andere geeignete Transportvorrichtung Die obere Öffnung des Kessels dient zum Füllen und ist außerdem nötig, damit der beim Entleeren vorrückende Kessel unbehindert die Hängelager der Schneidevorrichtung passieren kann. Weiter entweichen aus dem oberen Schlitz die Aufschlußgase. Die Messer sind nach außen durch einen Holzverschlag abgeschlossen, um das Austreten der Gase aus der Kammer zu verhindern. Tritt der Kessel beim Vorwärtsbewegen hier heran, so muß eine seinem Querschnitt entsprechende Öffnung freigelegt werden; die Kesselwandung und die hintere Wandung der Schneidevorrichtung schließen die Öffnung wieder ab. Gute Ventilation beim Ausschneiden ist auch hier für die Güte des Superphosphats von Vorteil. Nach dem Entleeren wird der Kessel durch Rückwärtsdrehung der Spindeln in die Kammer zurückgefahren, diese geschlossen, und eine neue Füllung kann beginnen. Die Schneidevorrichtung besteht aus einer mit Messern versehenen schmiedeeisernen Scheibe, die etwa der lichten Weite des Kessels entsprechen muß; sie ist an einer eisernen Welle befestigt. Die Spindeln machen in der Minute etwa 10 Touren, die Messervorrichtung 30 Touren. Der Kessel wird für bis zu 40 *t* Fassung gebaut. Die Abnutzung ist bis auf die leicht ersetzbaren Holzteile gering. Die eisernen Zylinder werden heute durchweg mit Zement ausgefüttert, so daß ein Verschleiß nahezu ausgeschlossen ist. Mit einem Apparat lassen sich in 24^{h} 3 Operationen ausführen.

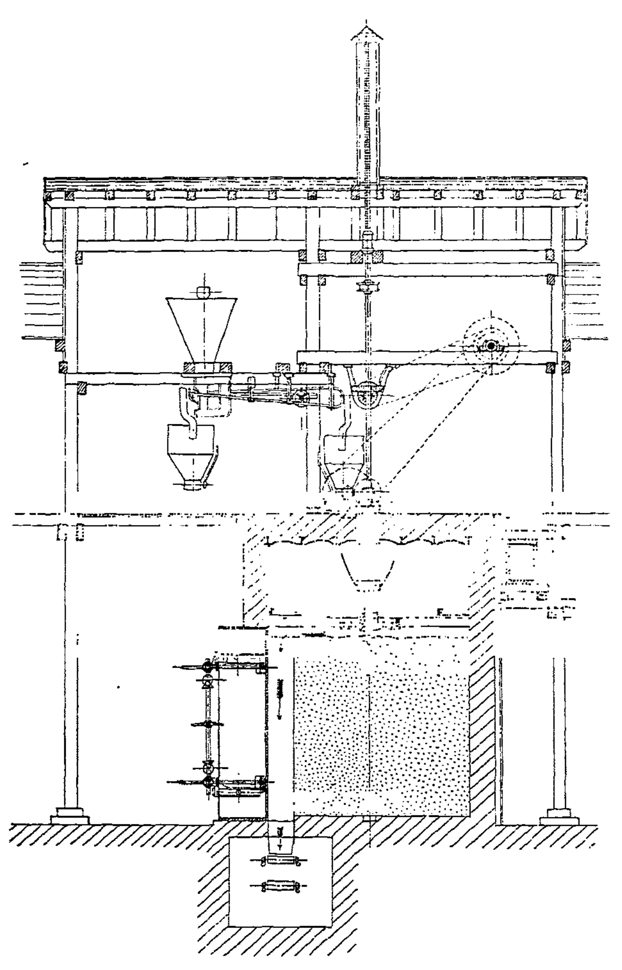


Abb. 48. Kellerentleerung nach HÖVERMANN.

3. Mechanische Kammerentleerung nach HÖVERMANN. Das G. HÖVERMANNsche Verfahren (Abb. 48) verlangt kreisrunde Kammern; passende 4eckige können durch Ausmauern der Ecken umgebaut werden. Die Aufstellung der Ventilations- und Aufschließanlage geschieht in der bekannten Weise.

Durch die Mitte der Kammerdecke geht eine eiserne Welle, in deren oberen Teil ein spiraliges Gewinde geschnitten ist und an deren unterem Ende, nach allen Seiten hin strahlenförmig, horizontale eiserne Arme befestigt sind, die mit pflugartigen Schaufeln versehen sind. Die Schaufeln sind so angeordnet, daß sie die Ware spiralförmig auf der Oberfläche des Superphosphatblocks bis zum Auslauf befördern. Während der Füllung befindet sich das Ausräumungswerk hoch in der Kammer, so daß es von der höchsten Füllung nicht erreicht wird. Dies ist jedoch ein Nachteil, da während des Aufschlusses alle Teile der Einwirkung der heißen Aufschlußgase ausgesetzt sind. Das Ausräumungswerk wird durch Stirnräder in Verbindung mit einem konischen Wechselgetriebe derart in Bewegung gesetzt, daß der Aufgang nach dem Entleeren schneller erfolgt als der Niedergang beim Ausräumen. Die lange Spindel läuft außerhalb der Kammer in einer Führung. In

der Kammerwand befindet sich in etwa 1 *m* Breite bis zur höchstmöglichen Füllung eine Öffnung, die während des Aufschlusses durch ein verschiebbares Verschlußstück so weit über den Rand des Mauerwerks in die Kammer hineingeschoben wird, daß sich im Superphosphat ein Kanal abformt, durch welchen beim Ausräumen, nach Zurückstellen des Verschlußstücks, das Superphosphat herausfällt. Tritt der Apparat in Tätigkeit, so wird das Superphosphat in dünner Schicht vom Block abgeschabt. Es zerbröckelt dabei, und bei guter Ventilation findet reichliche Wasserverdunstung statt. Durch den Ausfallkanal gelangt das Material auf einen passenden Transporteur. Die Kammer ist beim Ausräumen vollständig nach außen abgeschlossen.

Der Apparat ist in den letzten Jahren noch verbessert worden. Der Ausräumer ist jetzt so konstruiert, daß er in das Superphosphat einen Trichter hineinschneidet, durch den das abgeschabte Superphosphat sofort hinabfällt (Abb. 49).

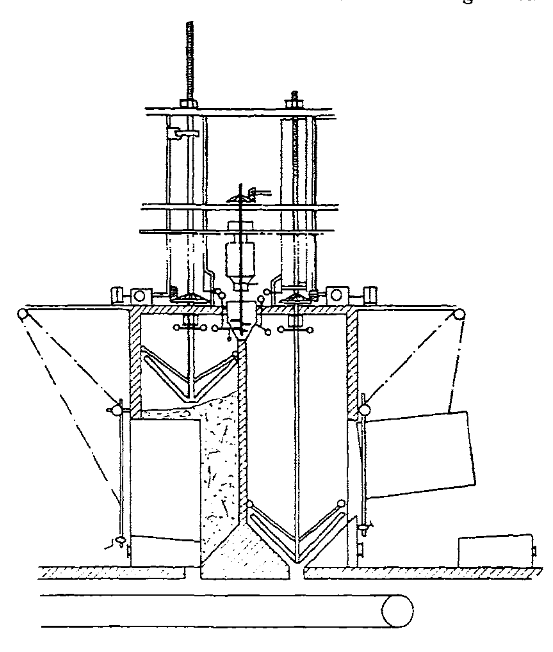


Abb. 49. Mechanische Kellerentleerung nach HÖVERMANN.

4. Mechanische Kammerentleerung nach WENK. Das Ausräumungswerk bei WENK ist ähnlich dem von KELLER (Abb. 46) auf einem fahrbaren Gestell montiert. Die Aufschlußkammer hat die Form eines liegenden Zylinders.

Die ganze Vorderwand ist während des Aufschlusses durch eine Holztür verschlossen, die vor dem Ausräumen entfernt wird. Als Verschluß nach unten dient ein am Boden in der Längsrichtung der Kammer laufendes Brett. Der Schneideapparat (Abb. 50) besteht aus vier an einer horizontalen Welle befestigten rotierenden Armen, an denen spachtelförmig ausgebildete Messer befestigt sind. Die Messer sind mit Unterbrechungen an den Armen angebracht, u. zw. so, daß die Messer des einen Armes die Zwischenräume des vorhergehenden ausfüllen würden. Das Superphosphat wird in dünnen Schichten, ähnlich wie bei dem MILCHschen Verfahren, an der ganzen Front abgeschnitten und fällt durch die Messer auf einen unter der Kammer angebrachten Transporteur. Das Ausräumungswerk wird durch einen auf dem fahrbaren Gestell angebrachten Motor angetrieben und schiebt sich mit der fortschreitenden Entleerung der Kammer in diese hinein. Nach Entleerung schaltet sich der Apparat selbsttätig um, mit größerer Geschwindigkeit fährt er wieder aus der Kammer heraus und kann dann bei einer weiteren, inzwischen gefüllten Kammer in Tätigkeit treten.

5. Mechanische Kammerentleerung nach BESKOW-EKEDAHL und BESKOW (Abb. 51).

Das BESKOW-EKEDAHL-Verfahren verlangt eine kreisrunde oder kreissektorförmige Kammer, die durch hölzerne Vertikalwände in zwei oder mehrere Abteilungen geteilt werden kann. Die Ausräumungsvorrichtung wird durch eine außerhalb des Superphosphatblocks befindliche vertikale Welle drehbar angeordnet, so daß sie sich durch Drehung um diese Welle durch die Kammer hindurchführen läßt. An der ungefähr im Mittelpunkt der Kammer angebrachten Welle ist ein Arm befestigt, der eine zweckmäßige Bagger- oder Schaufelvorrichtung trägt. Die Baggeranlage besteht aus gebogenen, vertikal angeordneten Schaufeln, die an dem Umkreis einer drehbaren Trommel befestigt sind. Die Trommel wird von dem an der Hauptwelle befestigten Arm getragen. Durch

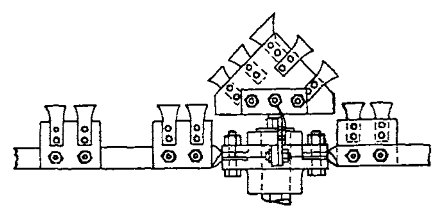


Abb. 50. Schneideapparat nach WENK.

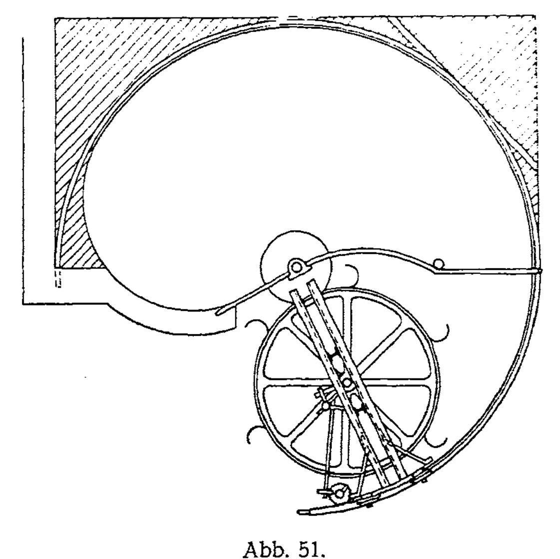


Abb. 51. Mechanische Kellerentleerung nach BESKOW-EKEDAHL.

Drehung der Welle kann der Arm nebst Trommel von draußen in die Kammer hinein oder auch durch die Kammer hindurchgeführt werden, so daß die Trommel über den ganzen Boden der Kammer hinweg bewegt werden kann. Die Trommel wird durch einen auf dem Arm befestigten Motor in Umdrehung gesetzt. Die Entleerung der Kammer geschieht so, daß nach Entfernung der Tür und Herausnehmen der Zwischenwände der Ausräumer, während er sich langsam um seine Achse dreht, sich in die Kammer hineinbewegt und das Superphosphat in dünnen Schichten abschneidet. Die Länge der Messer entspricht der Höhe des Superphosphatblocks. Die Baggerwerkzeuge transportieren das Superphosphat gleichzeitig zu einem im Mittelpunkt der Kammer angeordneten offenen Kanal, durch welchen es auf eine passende Transportvorrichtung fällt. Ist die Kammer entleert, so wird die Trommel durch Drehung der Welle aus der Kammer geschwungen, die Zwischenwände aufs neue eingesetzt, und die Wiederfüllung kann beginnen.

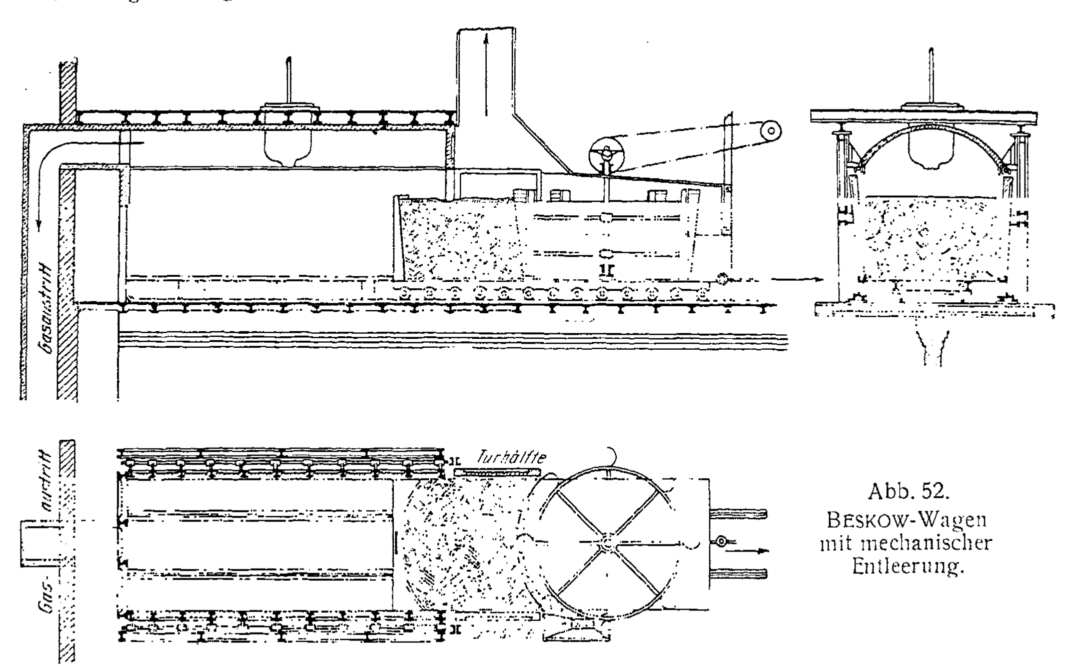


Abb. 52. BESKOW-Wagen mit mechanischer Entleerung.

Nach dem BESKOW-Verfahren (Abb. 52) wird derselbe Ausräumer verwendet; jedoch bewegt sich dieser nicht in die Kammer hinein, sondern der Superphosphatblock, der eine kubische Form hat und auf einem Wagen ruht, wird gegen das Baggerwerk bewegt. Die Kammern erhalten vorteilhaft eine langgestreckte Form; die Seitenwände sind so eingerichtet, daß sie nach dem Erstarren des Superphosphats leicht vom Block gelöst werden können.

6. Kammerentleerung der SVENSKA A.-G. (Abb. 53).

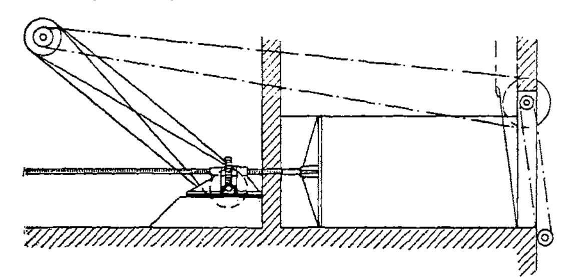


Abb. 53. Mechanische Kellerentleerung SVENSKA.

Die Kammer hat eine 4eckige Form und verjüngt sich nach hinten. Die ganze Vorderwand ist durch eine Holztür verschlossen, die vor dem Entleeren in ihrer ganzen Breite zweckmäßig durch Hochziehen entfernt wird. Die Hinterwand der Kammer besteht aus einem eisernen Stempel, der vermittels eines Getriebes nach vorn gedrückt werden kann. Das Prinzip des SVENSKA-Systems beruht darauf, daß der ganze Superphosphatblock ohne Verwendung eines Wagens durch den Stempel nach vorn gegen eine Schneidevorrichtung geschoben wird. Die konische Form der Kammer erleichtert das Loslösen des Superphosphats von den Kammerwänden. Die Schneidevorrichtung besteht aus horizontalen Drähten, die das Superphosphat in dem Maße, wie der ganze Block nach vorn geschoben wird, von unten nach oben in dünnen Schichten abschneiden. Das Superphosphat fällt unmittelbar in eine quer vor der Kammer angebrachte Transportvorrichtung. An Stelle der Drähte verwendet man neuerdings eine Maschine, die das Superphosphat in Brocken lostrennt. Diese Bröckelmaschine besteht aus einer Anzahl schräg gestellter Zahnräder, die auf einer horizontalen Welle angebracht sind. Beim Hochgehen des rotierenden Apparats brechen die Zähne das Superphosphat in Brocken los. Durch das Vorwärtsdrängen des ganzen Superphosphatblocks sollte man eine Verschmierung der Ware erwarten, sie tritt jedoch nur in geringem Maße durch die Reibung mit dem Kammerboden ein (*Chem.-Ztg.* **1912**, 420).

7. Zu erwähnen ist ferner noch eine erst neuerdings von der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK, Neuß a. Rh., konstruierte Kellerentleerungsmaschine. Diese erinnert

in einzelnen Teilen an die HÖVERMANNsche, andererseits unterscheidet sie sich von dieser auch wieder in wesentlichen Punkten.

Mit dieser Maschine hat man die Möglichkeit, mehrere Kammern, wenn diese freilich auch verhältnismäßig geringe Abmessungen haben, nacheinander zu entleeren. Die Kammern haben die Form eines senkrechten abgestumpften Kegels, u. zw. gruppiert man zweckmäßig je vier um eine Aufschließmaschine. Der untere Durchmesser der Kammern beträgt 1 *m*, der obere 4 *m*; außerdem sind sie bis auf eine Öffnung von etwa 1,3 *m* überwölbt. Die untere Öffnung wird durch eine Doppelklappe verschlossen. Der Inhalt jeder Kammer beträgt, abzüglich eines inneren Zylinders, in dem der Schabeapparat eingeführt wird, etwa 12–15 *t*.

Der Schabeapparat, System REMA, Abb. 54, ist auf einem Handkran und an einem Hebezug aufgehängt. Er entleert die 4 Kammern in je etwa 1^{h}. Der gesamte Antriebsapparat bleibt außerhalb der Aufschlußgase; die Kammer wird nach oben durch den Apparat vollständig abgeschlossen. Die rotierenden Schabemesser breiten sich schirmförmig aus und nähern sich allmählich dem äußeren Kegelmantel. Das abgeschabte Superphosphat fällt auf einen unter der Kammer liegenden Transporteur.

Der Grundriß einer modernen Superphosphatfabrik wird durch die Abb. 55 veranschaulicht.

e) Wirkung und Anwendung. Das Superphosphat eignet sich sowohl für leichte als auch für schwere Böden, dagegen hat man auf sauren Moorböden und teilweise auch auf Wiesen mit Thomasmehl und Knochenmehl, die die Phosphorsäure in schwerlöslicher Form enthalten, bessere Resultate erzielt. Wegen der Leichtlöslichkeit der im Superphosphat enthaltenen Phosphorsäure eignet sich dieses besonders für schnellwachsende Pflanzen, die ein starkes Bedürfnis für leichtaufnehmbare Phosphorsäure haben.

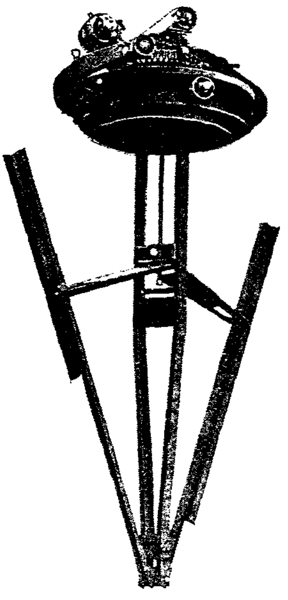


Abb. 54. Schabeapparat REMA der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK, Neuß a. Rh.

Namentlich die Rübe ist für eine Superphosphatdüngung sehr dankbar, und hier empfiehlt sich eine solche sowohl auf besseren als auch auf leichten Böden. Aber auch unsere anderen Kulturpflanzen und namentlich auch die Halmgewächse, sowohl Winterung als auch Sommerung, nutzen eine Düngung mit leichtlöslicher Phosphorsäure des Superphosphats sehr gut aus. Die früher vielfach verbreitete Ansicht, daß die wasserlösliche Phosphorsäure mit den im Boden befindlichen Kalk-, Magnesia-, Eisen- und Tonerdeverbindungen in eine unlösliche Form übergeht, ist heute längst überholt. Durch mehrfache Düngungsversuche namhafter Agrikulturchemiker ist einwandfrei nachgewiesen worden, daß sich in Böden, die genügende Mengen kohlensaures Calcium enthalten, aus dem Superphosphat Dicalciumphosphat bildet, so daß die Phosphorsäure des Superphosphats viele Jahre lang wirksam bleibt.

Seit einer Reihe von Jahren ist man dazu übergegangen, Saaten, die schlecht durch den Winter gekommen sind, im Frühjahr noch eine Kopfdüngung mit Superphosphat bzw. Ammoniaksuperphosphat zu geben. Auch mit dieser Art der Düngung sind sehr gute Resultate erzielt worden. Hingewiesen sei ferner auf die Arbeiten von LEMMERMANN, Die ertragsteigernde Wirkung der Kieselsäure bei unzureichender Phosphatdüngung, Verlag Chemie, Berlin. Durch Kieselsäuredüngung und wenig Phosphorsäure kann auch eine Erhöhung der Körnerernte erzielt werden; jedoch sind dafür nur kolloidale Kieselsäurepräparate, wie Elmosol, amorphe Kieselsäure u. s. w., geeignet. Hingewiesen sei auch auf das japanische Asahi-Promoloid (ASAHI GLASS LTD, Tokio, *F. P.* 566025), das ein kolloidales Magnesiumsilicat darstellt und bei Reis, Kartoffeln, Sojabohnen Verwendung finden soll.

Von dem Superphosphat wurde anfangs behauptet, daß es als ein stark physiologisch sauer wirkendes Düngemittel anzusprechen wäre. Diese Ansicht wurde dadurch gestützt, daß es infolge seines Gehaltes an saurem Monocalciumphosphat und an freier Phosphorsäure eine deutlich saure Reaktion zeigt.

Aber auch aus dem Gehalt des Superphosphats an saurem Monocalciumphosphat und freier Phosphorsäure läßt sich auf eine bodenversäuernde Wirkung nicht folgern, da die Superphosphat-Phosphorsäure im Boden eine weitgehende Veränderung erfährt. Bekanntlich enthalten alle Ackerböden sehr erhebliche Mengen Calcium-, Magnesium-, Aluminium- und Eisenverbindungen. Mit diesen Elementen geht aber sowohl die freie Phosphorsäure als auch das saure Monocalciumphosphat Verbindungen ein, die Di- und Triphosphate, die absolut keinen sauren Charakter mehr haben. Hierdurch wird dem Superphosphat seine saure Reaktion, die ihm vor der Vermischung mit dem Ackerboden anhaftete, vollständig genommen. Ganz

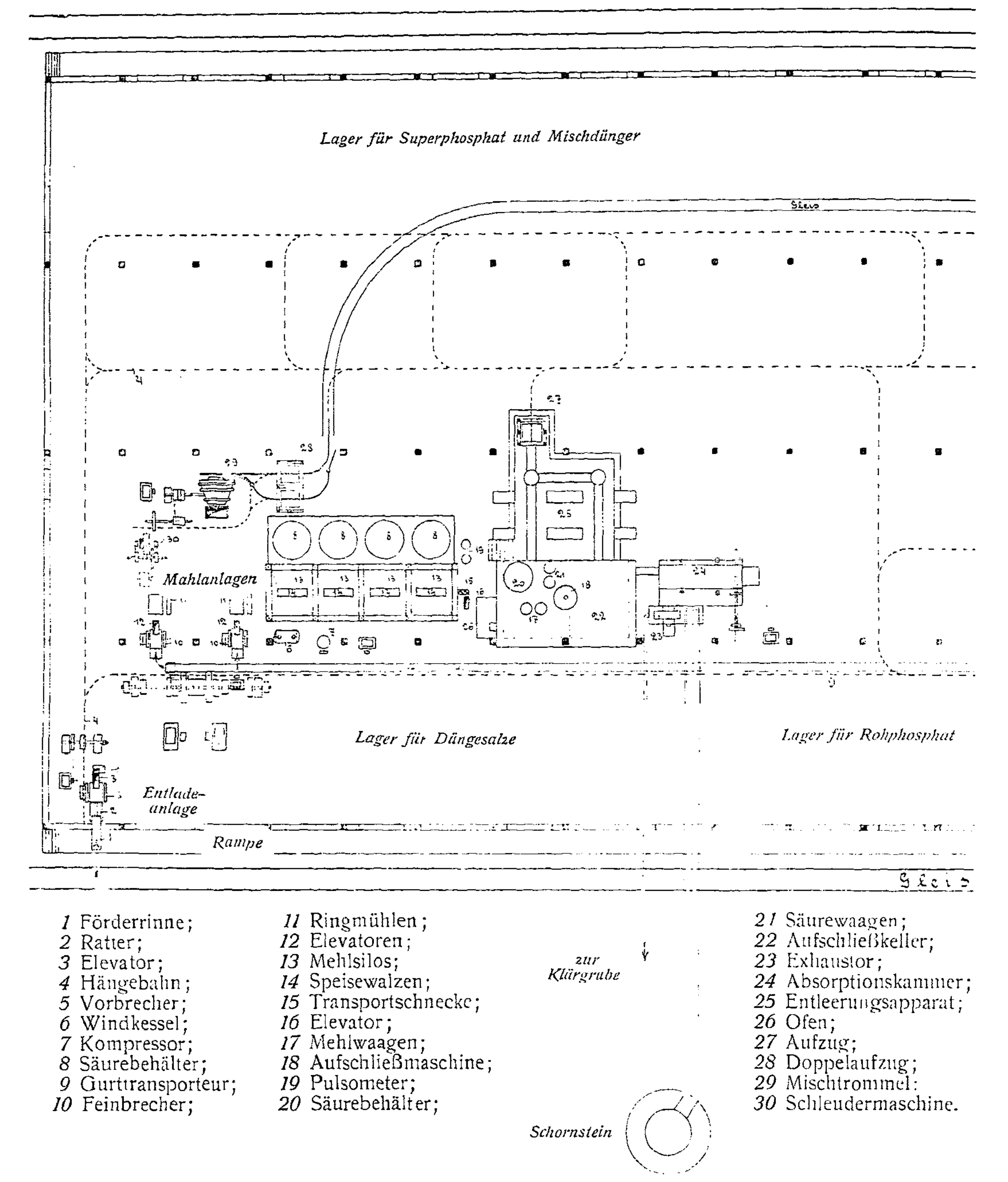


Abb. 55. Grundriß einer Superphosphatfabrik der RHEINISCHEN MASCHINENFABRIK G. M. B. H., Neuß a. Rh.

besonders sei aber auch noch darauf hingewiesen, daß zu diesen Wechselwirkungen alle Ton-, Lehm- und Sandböden befähigt sind. Selbst die Humusböden sind infolge ihres Gehaltes an basischen Stoffen hierzu in der Lage; eine Ausnahme machen lediglich die sauren Hochmoorböden. Es ist demnach chemisch unmöglich, daß die saure Reaktion des Superphosphats eine Versäuerung der Böden herbeiführen kann.

Aber auch physiologisch-sauer kann das Superphosphat nicht wirken, was sich aus folgenden Erwägungen ergibt. Wirken nämlich die Pflanzen auf die aus der Wechselumsetzung zwischen Superphosphat und dem Boden entstandenen Kalk-, Magnesia-, Aluminium- oder Eisenphosphate ein und ziehen aus diesen Verbin-

dungen die Phosphorsäure heraus, so verbleiben im Boden doch noch stark basische Stoffe. Aber selbst wenn auch hin und wieder aus den genannten Verbindungen durch die Pflanzen mehr von den Basen als von der Phosphorsäure aufgenommen werden sollte, wird sich im Boden trotzdem keine freie Phosphorsäure bilden können, da in diesem stets ein gewaltiger Vorrat an basischen Stoffen vorhanden ist. Diese Erkenntnis baut sich nicht nur auf rein theoretischen Erwägungen auf, sondern ihre Richtigkeit ist durch eine große Anzahl von Düngungsversuchen einwandfrei bewiesen worden. Aus den vorstehenden Ausführungen ergibt sich einwandfrei, daß es vollkommen unrichtig war, Superphosphat als ein physiologisch-sauer wirkendes Düngemittel zu bezeichnen; tatsächlich sind sich alle Wissenschaftler denn auch heute darüber einig, daß dieses Düngemittel zum mindesten als physiologisch neutral anzusprechen ist. Aus den Versuchen von KAPPEN und RÖSSLER geht zudem hervor, daß auch sehr große Gaben von Superphosphat nicht versäuernd wirken.

Analytisches. Das fertige Superphosphat wird in Deutschland nach seinem Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure gehandelt. Die Bestimmung erfolgt in allen Fällen nach der Citratmethode. 20 *g* Superphosphat werden mit 1000 *cm*³ Wasser ½ h lang ausgeschüttelt. In 50 *cm*³ des Filtrats (= 1 *g* Substanz entsprechend) wird die Phosphorsäure mit citrathaltiger Magnesialösung niedergeschlagen und aus dem gewogenen Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, die Phosphorsäure, P_2O_5, berechnet. Nur in seltenen Fällen erweist es sich als nötig, auch eine Bestimmung der Gesamtphosphorsäure auszuführen, um aus der Differenz zwischen Total- und wasserlöslicher Phosphorsäure die unlösliche Phosphorsäure berechnen zu können. Wird im Superphosphat die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure ausgeführt, so erfolgt der Aufschluß in der auf S. 30 für Rohphosphate angegebenen Weise, nur kann im Filtrat die Phosphorsäure sowohl nach der Molybdän- als auch nach der Citratmethode bestimmt werden. In manchen Ländern, z. B. Belgien, werden die Superphosphate nach ihrem Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure bewertet, welche Methode auf das beim Lagern infolge des Eisen- und Tonerdegehalts der Phosphate eintretende Zurückgehen der wasserlöslichen Phosphorsäure Rücksicht nimmt. Die Ausführung dieser Bestimmung erfolgt nach der PETERMANNschen Methode (Methodes suivies dans l'analyse des matières fertilisantes, publiées par A. PETERMANN, Gembloux 1897), die darauf beruht, daß man die Phosphorsäure durch eine schwach ammoniakalische Ammoncitratlösung in Lösung bringt. In Deutschland ist jedoch, wie bereits erwähnt, die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten kaum üblich.

Für die Maschinenstreufähigkeit der Superphosphate ist ihr Gehalt an Feuchtigkeit und an freier Phosphorsäure von Bedeutung, wenngleich diese Untersuchungen auch nicht bei jeder Superphosphatprobe ausgeführt zu werden brauchen.

Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgt:

a) nach der konventionellen Methode, indem man 10 *g* Superphosphat 3 h lang bei etwa 100° im Wägegläschen trocknet;

b) nach der Methode von L. SCHUCHT, nach der aber nur das hygroskopische Wasser in Superphosphaten gefunden wird. Beim Arbeiten nach dieser Methode werden 2 *g* Substanz in einer Glasschale mit etwa 20 *cm*³ absolutem Alkohol versetzt und nach dem feinen Zerreiben 1 h lang stehen gelassen. Dann dekantiert man auf ein mit absolutem Alkohol und Äther gewaschenes, bei 40° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht den Niederschlag mit Alkohol und schließlich mit Äther. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Desgleichen wird das Filter mit der Substanz bei 40° getrocknet und gewogen. Angewendete Substanz abzüglich des durch diese beiden Wägungen ermittelten Gewichts ergibt den Gehalt an hygroskopischem Wasser.

Die Bestimmung der freien Säure erfolgt entweder:

a) nach der Titriermethode, wobei 50 *cm*³ des wässerigen Superphosphatauszuges mit Wasser auf etwa 300 *cm*³ verdünnt und unter Zusatz von 3 Tropfen Methylorange oder Methylorange-Indigo (KIRSCHNICK, *Chem.-Ztg.* **1907**, 960) mit $n/_2$-Natronlauge titriert werden, oder

b) nach der Alkoholmethode. Beim Arbeiten nach dieser Methode schüttelt man 5 *g* Superphosphat mit 250 *cm*³ absolutem Alkohol aus und verdampft von dem Filtrat 50 *cm*³ = 1 *g* Substanz auf dem Wasserbad. Den Rückstand nimmt man mit heißem Wasser auf, filtriert und titriert die Lösung unter Verwendung von 3 Tropfen Methylorange als Indicator mit $n/_2$-Natronlauge.

f) Die Nutzbarmachung der Aufschlußgase. Ein Nebenprodukt der Superphosphatfabrikation ist Kieselfluornatrium. Von großer Bedeutung für die Superphosphatindustrie ist eine gut funktionierende Anlage für die Absorption der fluorhaltigen Aufschlußgase. In früheren Jahren begnügte sich eine große Anzahl Werke damit, die sauren Wasser nach oberflächlicher Absorption mit Kalk zu neutralisieren und dann weglaufen zu lassen. Die sich häufenden Klagen der Anlieger, Flurschädenprozesse, die immer höher werdenden Ansprüche der Gewerbepolizei sowie das Interesse der Fabrikanten, die in der Fabrik beschäftigten Personen von der Einwirkung der schädlichen Gase zu befreien, wie auch durch größere Ausnutzung der Aufschluß-

gase die Fabrikation des aus den Absorptionsgewässern gewonnenen Kieselfluornatriums so rentabel wie möglich zu gestalten, waren die Gründe, weshalb man größere Sorgfalt auf die Absorptionsanlage verwendete. Heute ist diese so weit vervollkommnet, wie es technisch nur möglich ist. Die alten, mit Reisig gefüllten Absorptionstürme, die nur unvollkommen wirkten und die Ventilation behinderten, sind heute durch modern eingerichtete Kondensations- und Absorptionskammern ersetzt. Mittels eines Ventilators werden die Aufschlußgase, die aus Kieselfluorwasserstoffsäure, Flußsäure, Fluorsilicium, Jod, Jodwasserstoff, Kohlensäure, Wasser und anderen kleinen Beimengungen bestehen, aus der Aufschlußkammer abgesaugt und durch einen weiten Holzkanal in die dicht neben den Kammern liegende Absorptionsanlage gedrückt. Die Anlage besteht aus mehreren, aus recht harzigem Holze hergestellten, mit Zwischenwänden versehenen Kammern oder Türmen. Eine intensive Berieselung mit Wasser, besser Einspritzung von durch Düsen feinst verteiltem Wasser, sorgt für die Absorption der zum größten Teil in der Anlage gebildeten Kieselfluorwasserstoffsäure.

$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + H_4SiO_4;\quad SiF_4 + 3\,H_2O = 4\,HF + H_2SiO_3;\quad 2\,HF + SiF_4 = H_2SiF_6.$$

Die Größe und Anzahl der Reaktionsbehälter ist so einzurichten, daß die aus dem letzten entweichenden Gase eine Belästigung der Anlieger und Flurschäden nicht mehr herbeiführen können. Durch einen unterirdischen Kanal werden die Endgase durch den Fabrikschornstein in die Luft geführt. Man stellt die Berieselung zweckmäßig so ein, daß die ablaufende Säure etwa 10⁰ *Bé* stark ist. Dies ist die für die Verarbeitung auf Kieselfluornatrium günstigste Konzentration. Um diese Stärke der Säure zu erhalten, wird in vielen Fabriken die zu schwache Säure der Berieselungstürme zur Anreicherung mittels Membranpumpen oder Steinzeugpumpen auf die Absorptionsanlage so lange zurückgepumpt und wieder zur Berieselung benutzt, bis sie die gewünschte Stärke hat. Andere Fabriken arbeiten getrennt mit Kondensations- und Absorptionsanlage. Die aus der ersteren mit einer Stärke bis 30⁰ *Bé* ablaufende Säure wird dann zur Verstärkung der aus der Absorptionsanlage kommenden schwachen Säure benutzt. Es muß große Sorgfalt darauf verwendet werden, daß die sich im ganzen System vom Aufschlußkeller bis zur Endkammer in großen Mengen abscheidende Kieselsäure mit der ablaufenden Säure in die Sammelbottiche gespült wird, da sonst Verstopfungen eintreten. Trotzdem ist es nötig, die ganze Anlage von Zeit zu Zeit zu reinigen.

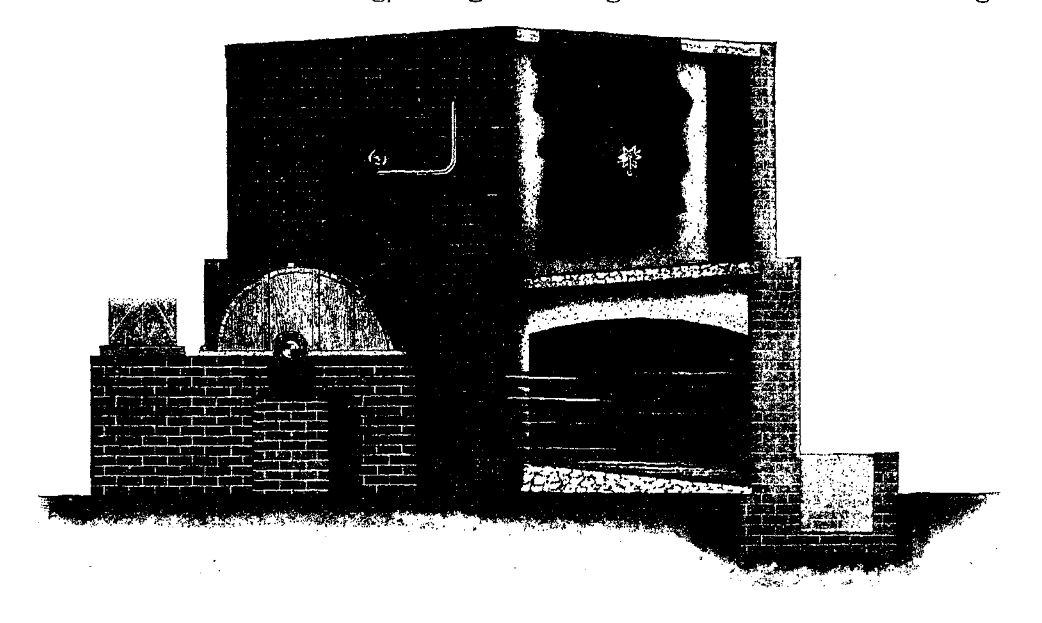


Abb. 56. Intensiv-Absorptionsanlage, System P. KESTNER, mit Zentrifugal- und Turbo-Atomisator.

Um den Abfluß zu erleichtern, ist es zweckmäßig, alle Kanäle, Kammern und Türme mit geneigten Böden anzulegen.

Seit wenigen Jahren werden nach System PAUL KESTNER (*D. R. P.* 207 153) durch RICHARD FORSTER, Berlin, sog. Intensiv-Absorptionsanlagen (Abb. 56) gebaut, die sich gut bewährt haben. Diese beanspruchen sehr geringen Raum und lassen sich deshalb überall leicht einbauen. Die Aufschlußgase werden bei diesen Anlagen durch den am Ende der Anlage befindlichen Turbo-Atomisator unvermittelt in eine gemauerte, kombinierte Kondensations- und Absorptionsvorrichtung gesaugt, die aus 2 sehr schmalen Kammern besteht, in denen je 2 Zentrifugal-Atomisatoren hintereinander angeordnet sind, in welchen die Gase abgekühlt werden. Hieraut gelangen sie in den Turbo-Atomisator, wo die Absorption stattfindet.

Die Zentrifugal-Atomisatoren (Abb. 57) bestehen aus einer kleinen, fächerartig ausgebildeten, rotierenden Scheibe, auf die durch ein 1,5zölliges Rohr Wasser oder dünne Säure unter gewöhnlichem Leitungsdruck aufgegeben wird. Die rasche Rotation sowie die besondere Konstruktion der Scheibe ergeben eine vollkommene Zerstäubung des Wassers zu feinem Nebel, der die Kammern ganz ausfüllt. Der Wasserverbrauch beträgt für Apparat und Stunde 1200 *l*, kann aber auf 1500 *l* gesteigert werden. Die Apparate sollen eine fast völlige Reinigung der Gase bewirken, so daß die Endgase durch einen Holzkamin über Dach direkt ins Freie geführt werden dürfen.

Der Turbo-Atomisator (Abb. 58) ist eine Art Ventilator mit besonderer Schaufelkonstruktion, der gleichzeitig als Schlußreiniger dient. Durch eine in der Mitte des Schaufelrades angeordnete Fächerscheibe wird Wasser zugeführt und durch diese zerstäubt. Die feinen Wasserteilchen prallen auf die Schaufelräder auf, laufen an ihnen entlang und bilden am Ende einer jeden Schaufel einen dünnen Wasserschleier, durch welchen die Gase hindurchgedrückt werden. Der Kraftverbrauch beträgt für den Zentrifugal-Atomisator 0,5 *PS* und für den Turbo-Atomisator 4 *PS*.

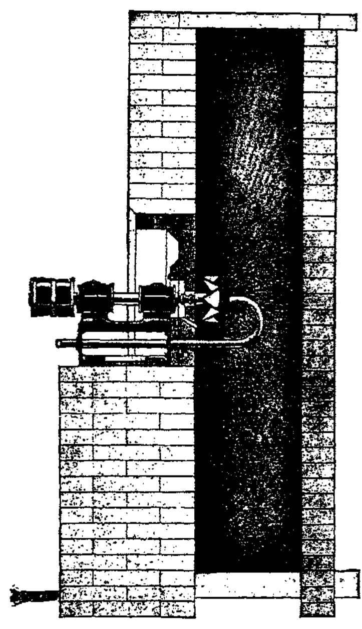


Abb. 57. Zentrifugal-Atomisator, System P. KESTNER.

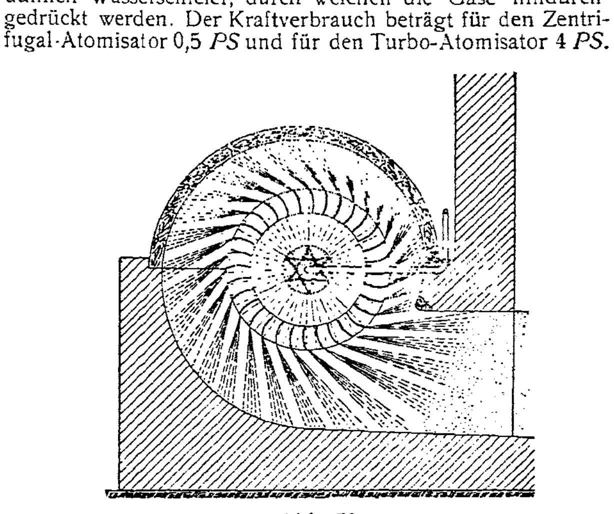


Abb. 58. Turbo-Atomisator, System P. KESTNER.

Die abfließende Säure jeder Anlage läuft am besten über ein Steinfilter in einen Sammelbottich und wird von hier aus nach Einstellung auf 10^0 *Bé* in den Fällbottich abgelassen. Der auf dem Filter abgesetzte Schlamm wird durch eine Zentrifuge gegeben. Ist kein Steinfilter vorgesehen, so wird das Gemisch von Schlamm und Säure zentrifugiert. Im Fällbottich wird die Säure unter Umrühren mit dem $1^1/_2$—2fachen der theoretisch nötigen Menge gesättigter Kochsalzlösung versetzt.

$$H_2SiF_6 + 2\,NaCl = Na_2SiF_6 + 2\,HCl.$$

Nach dem Absitzenlassen wird die überstehende dünne Salzsäure abgelassen und der weiße, gelatinöse, schwere Niederschlag abgespült, mit Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit höchstens noch 2^0 *Bé* stark ist, zentrifugiert, getrocknet und gemahlen. Das Mahlen und Darren geschieht sehr vorteilhaft in einer runden Dampf- oder Heißluftdarre, in der an einer durch die Mitte gehenden vertikalen

Welle abwechselnd Rührarme zum Wenden des Salzes und Walzen zum Mahlen befestigt sind. Um beim Verarbeiten der Säure ein Heben der ziemlich beträchtlichen Flüssigkeitsmengen für die verschiedenen Operationen zu vermeiden, richtet man die Anlage zweckmäßig in Etagenform ein, so daß die Flüssigkeit stets von einem höher stehenden Behälter nach dem folgenden abfließen kann.

Das fertige Kieselfluornatrium soll rein weiß sein und mindestens 98% Na_2SiF_6 enthalten. Als Verunreinigungen kommen Kochsalz, Kieselsäure und Wasser in Betracht. Das Kieselfluornatrium findet weitgehende Verwendung zur Herstellung von künstlichem Kryolith, ferner in der Emaille- und Milchglasfabrikation als Ersatz für Zinnoxyd, in der Keramik zur Herstellung von Heißgußporzellan sowie neuerdings in der Stahlbereitung und als Ungeziefer-Vertilgungsmittel (Ameisen). Auch die Kieselfluorwasserstoffsäure wird mannigfach benutzt, so bei der elektrolytischen Bleifällung, als Desinfektionsmittel und zur Entfernung des Kalkes aus Häuten. Die Ausbeute an Kieselfluornatrium ist natürlich in erster Linie von der Zusammensetzung der Phosphate, dann aber auch von der Güte der Anlage abhängig und schließlich auch von der Temperatur der zum Aufschluß benutzten Säure. Neben der Menge des beim Aufschluß zersetzten Calciumfluorids ist das im Phosphat vorhandene Verhältnis von Fluor zu Kieselsäure mitbestimmend. Das *D. R. P.* 188 651 der RÜTGERSWERKE A.-G., Berlin, verlangt zur Erhöhung der Ausbeute einen Zusatz von Fluor- oder Siliciummaterial. Für die Superphosphatindustrie ist dieses *D. R. P.* ohne Bedeutung.

Analytisches. Der Handel sieht für die Bestimmung des Gehalts an Kieselfluornatrium die Methoden LAX und DRAWE vor. Während nach der Vorschrift von LAX 3 *g* Kieselfluornatrium in einem $^1/_2$-*l*-Kolben in zunächst 400 cm^3 Wasser in der Siedehitze gelöst, die Lösung sofort auf annähernd 500 cm^3 und nach dem vollständigen Erkalten auf genau 500 cm^3 aufgefüllt wird, schreibt DRAWE vor, daß nur 2,5 *g* Kieselfluornatrium im 500-cm^3-Kolben im Wasserbad gelöst werden und die Lösung nach dem Erkalten auf 500 cm^3 aufgefüllt wird. In beiden Fällen werden 100 cm^3 = 0,6 bzw. 0,5 *g* Substanz unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator mit $^n/_4$-Natronlauge bis zur schwachen Rosafärbung titriert. 1 cm^3 $^n/_4$-Natronlauge entspricht 0,01177 *g* Na_2SiF_6.

Für die Verarbeitung des Kieselfluornatriums in der Emaille- und Glasfabrikation erweist sich hauptsächlich auch die Bestimmung des Gehalts an Chlor, Feuchtigkeit, freier Säure und Unlöslichem als notwendig. Die Bestimmung des Chlorgehalts erfolgt nach den bekannten Methoden durch Titration mit Silberlösung. Um den Gehalt an freier Säure zu bestimmen, werden 3 *g* Kieselfluornatrium in einer Porzellanschale mit Methylorange befeuchtet und direkt mit $^n/_4$-Natronlauge titriert. Das Resultat wird auf freie HCl berechnet. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 5—10 *g* Substanz bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Ein etwa vorher gefundener Gehalt an freier Säure ist hierbei in Abzug zu bringen. Zur Feststellung des Gehalts an Unlöslichem löst man 2 *g* Substanz durch Kochen mit 200 cm^3 Wasser. Den Rückstand sammelt man auf einem gewogenen Filter oder in einem Neubauertiegel und trocknet ihn bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

2. *Mischdünger.*

Große Mengen Superphosphat werden zu Mischdünger verarbeitet. Besonders die Ammoniak-Superphosphatmischungen sind sehr beliebt. Die früher viel benutzten Spezialmischungen mit Salpeter, Kalisalzen und organischen Stickstoffdüngern, wie Horn-, Blut-, Leder-, Fisch-, Knochen-, Fleischmehl u. s. w., werden jetzt kaum noch verlangt; der Landmann kommt heute mit wenigen Ammoniak-Superphosphatmischungen aus. Als Kartoffeldünger werden noch Kali-Ammoniak-Superphosphate, als Wiesendünger Kali-Superphosphate und für Rüben Ammoniak-Salpeter-Superphosphate verlangt. Im übrigen werden neben den Ammoniak-Superphosphaten Kalisalze, Salpeter, Luftstickstoffdünger und organische Düngemittel getrennt davon gegeben.

Die Herstellung der Mischdünger geschah früher durch Handbetrieb, heute wohl allgemein nur noch durch maschinelle Mischung, wobei vielfach die sehr verbesserten Desintegratoren (s. Zerkleinerung) mit Siebanlage Verwendung finden. Früher, als das schwefelsaure Ammoniak fast immer mit 2,5—3,5% Feuchtigkeit und 1—1,5% freier Säure auf den Markt gebracht wurde, wurde es vielfach zur Erzielung einer getrockneten Mischware gedarrt. Seitdem jedoch die Verbraucher großen Wert auf eine möglichst hochprozentige, fast neutrale und getrocknete Ware legen, sind die Verhältnisse für die Herstellung von Ammoniak-Mischdüngern viel

günstiger geworden. Die Güte der Mischungen wird sehr verbessert, wenn man beim Mischen 2–3% eines leicht aufschließbaren Phosphatmehls, das gleichzeitig trocknet und neutralisiert, zusetzt. Hält man sich für die Mischungen noch ein extrafeines, trockenes, gut abgelagertes Superphosphat auf Lager, so kann man mit Sicherheit auf schöne, trockene, maschinenstreufähige Ware rechnen. Das frische Mischsuperphosphat läßt man mindestens 4 Wochen auf Lager ruhen und verarbeitet es dann von neuem mit dem Siebdesintegrator. Hierauf bleibt es bis zum Versand auf Lager liegen. Will man ein übriges tun, so werden die Mischungen beim Sacken nochmals geschleudert und gesiebt.

Die Mischungen von schwefelsaurem Ammoniak mit Superphosphat zeigen eigentümliche Erscheinungen. Sie geraten auf Lager unter Erwärmung ins Schwitzen und werden käsig. Nach einiger Zeit werden sie wieder trocken, und infolge von Vergipsung bindet die ganze Masse ab. Dieses Abbinden kann so weit gehen, daß der ganze Berg zu einem harten Block erstarrt, der nur mit großer Mühe zu verarbeiten ist. Um die Arbeit zu erleichtern, werden heute vielfach Sicherheitssprengstoffe zum Sprengen benutzt.

Beim Abbinden verlaufen folgende Umsetzungen:

1. $CaH_4(PO_4)_2 + (NH_4)_2SO_4 = CaSO_4 + 2\ NH_4 \cdot H_2PO_4$; 2. $CaSO_4 + 2\ H_2O = CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$; 3. $CaSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O = CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$; 4. $2\ FeH_6(PO_4)_3 + 3\ (NH_4)_2SO_4 = 6\ NH_4 \cdot H_2PO_4 + Fe_2(SO_4)_3$; 5. $AlH_6(PO_4)_3 + 3\ (NH_4)_2SO_4 = 6\ NH_4 \cdot H_2PO_4 + Al_2(SO_4)_3$.

Die Gleichungen 4 und 5 zeigen, warum man Superphosphate, bei denen man einen Rückgang der wasserlöslichen Phosphorsäure erwarten kann, möglichst schnell zu Ammoniak-Superphosphaten verarbeiten soll.

Von vielen Maschinen, die neben dem Desintegrator für die Herstellung von Mischdüngern Verwendung finden, hat sich wohl am besten die von RAPS, Stolberg i. Rhld. (Abb. 59), bewährt.

Die Maschine besteht aus einer eisernen Trommel in Form eines abgestumpften Kegels. Die hintere, größere Wand ist vollkommen geschlossen, während die Vorderseite, durch welche die Aufgabe des Mischgutes und die Entleerung erfolgt, offen ist. Im Innern ist sie mit feststehenden, schraubenförmig verlaufenden Seitenwänden versehen. Der Antrieb erfolgt durch die Lagerrollen und ist so eingerichtet, daß die Umdrehungsrichtung der Trommel durch Umschaltung mit einem eisernen Handgriff geändert werden kann. Bei Drehung der Trommel nach einer Richtung wird das Mischgut beständig nach hinten an die geschlossene Wand gedrängt und in kurzer Zeit innig gemischt. Wird dann die Drehungsrichtung geändert, so wird das Material durch die Förderorgane nach der Eintragsöffnung zurückgeschafft und die Trommel in 2–3′ entleert. Die Maschine ist für periodischen Betrieb eingerichtet; in 10 h lassen sich bis zu 100 *t* mit ihr verarbeiten.

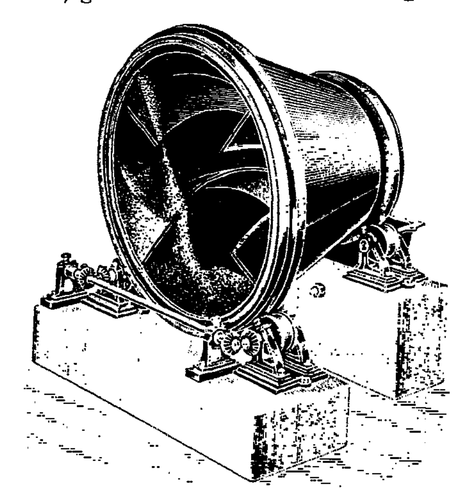


Abb. 59. Mischmaschine von RAPS.

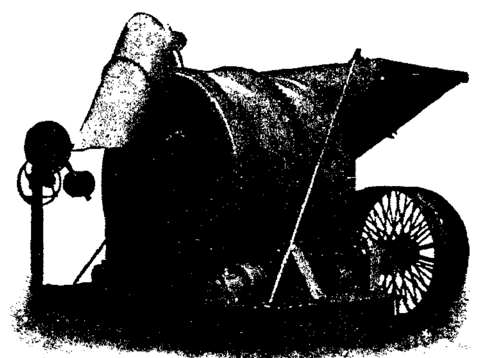


Abb. 60. Mischmaschine „Mellensis“ von J. A. LANVERMEYER, Melle.

Zu erwähnen sind noch 2 weitere Mischapparate.

1. Die von WILH. GROSSE, Köthen, konstruierte Maschine. Diese „Ammoniak-Superphosphat-Mühle“ besteht aus einer Art Kugelmühle mit Siebeinrichtung. Die

Siebe werden durch eine patentierte Ballsiebeinrichtung durch Gummikugeln mit Bleikern reingehalten. Das zu mischende Material muß jedoch gut trocken sein.

2. Die von der Firma J. A. LANVERMEYER in Melle konstruierte Mischmaschine „Mellensis", welche sowohl stationär als auch fahrbar und mit einer Leistungsfähigkeit von etwa 1000–7500 *kg* in der Stunde geliefert wird. Im wesentlichen besteht sie aus einer mit Schaufeln versehenen Mischtrommel, die periodisch arbeitet (Abb. 60). Auch kann diese Mischtrommel mit Zerkleinerungsvorrichtungen und Sieben verbunden geliefert werden.

Hingewiesen sei auch noch auf die Arbeiten von GERLACH (*Ztschr. angew. Chem.* **29**, 13, 18 [1916]; **31**, 91 [1918]), der Ammoniak auf Superphosphat einwirken ließ und ein Produkt erhielt, das er Ammoniakphosphat nannte und das aus einem Gemisch von Ammoniumsulfat und gefälltem $Ca_3(PO_4)_2$ bestand. Die Phosphorsäure war citratlöslich bzw. in Kaliumoxalat löslich, und die Düngungsversuche zeigten die gleichen Ergebnisse wie die mit Mischdünger aus Superphosphat und $(NH_4)_2SO_4$. Bei der Herstellung von Ammoniakphosphat wird aber die für die Gewinnung von Ammonsulfat nötige Schwefelsäure gespart. Auch das Superam (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, IV, 915) wird mit Superphosphat, $H_2SO_4 + NH_3$ hergestellt und soll $CaHPO_4$ und $(NH_4)_2HPO_4$ als wirksame Bestandteile enthalten. Über die phosphorsäurehaltigen Volldünger der *I. G.* Nitrophoska und Harnstoff-Kali-Phosphor s. S. 75, 77.

Wirkung und Anwendung. Im Ammoniak-Superphosphat werden dem Boden die beiden Pflanzennährstoffe Phosphorsäure und Stickstoff, u. zw. in sehr inniger Mischung zugeführt. Die Anwendung des Ammoniak-Superphosphats ist daher zunächst sehr bequem; ferner ist sie aber auch deshalb zu empfehlen, weil in der Mischung mit Superphosphat relativ wenig Ammoniak im Boden verlorengeht, da es durch das saure Phosphat gebunden wird. Hinsichtlich der Wirkung und der Anwendung für die einzelnen Arten der Kulturgewächse gilt das beim Superphosphat Gesagte. Namentlich hat man mit einer Mischung von Superphosphat und schwefelsaurem Ammon im Verhältnis 1 : 1 als Kopfdünger bei schlecht überwintertem Roggen sehr gute Resultate erzielt.

3. *Doppelsuperphosphat und andere hochprozentige phosphorsaure Salze.*

Die Herstellung von Doppelsuperphosphat hatte vor Jahrzehnten, als die heutigen hochprozentigen Phosphate noch nicht bekannt waren, eine ziemliche Bedeutung. In Deutschland jedoch ist z. Z. die Fabrikation ganz eingestellt. Im Ausland (Amerika) dagegen wird Doppelsuperphosphat in ganz modern eingerichteten Fabriken in größerem Umfange hergestellt. Die Fabrikation beruht darauf, daß aus niedrigprozentigen Phosphaten mit verdünnter Schwefelsäure freie Phosphorsäure hergestellt wird, die man dann an Stelle von Schwefelsäure auf möglichst hochprozentige Phosphate einwirken läßt. Man erhält so ein sehr hochprozentiges Superphosphat.

In hölzernen, mit Rührwerk versehenen Bottichen läßt man die nach der Gleichung

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 + 6\,H_2O = 2\,H_3PO_4 + 3\,(CaSO_4 \cdot 2\,H_2O)$$

berechnete Menge Schwefelsäure von 15–20° *Bé* zu der darin befindlichen Charge feinstgemahlenem Phosphat in der Kälte unter fortwährendem Rühren langsam zufließen und einwirken, bis eine filtrierte Probe mit Chlorbariumlösung und Salzsäure nur noch schwache Schwefelsäureaktion zeigt. Je minderwertiger das Phosphat ist, umso schwächere Schwefelsäure muß man verwenden, damit nur die Calciumphosphate, nicht aber die Eisen- und Aluminiumverbindungen in Lösung gehen. Ist der Lösungsprozeß zu Ende, so läßt man das Gemisch in einen zweiten, tiefer stehenden Behälter ablaufen und setzt im ersten eine neue Portion an. Vom zweiten Bottich aus wird das Reaktionsgemisch mittels Pumpen durch Filterpressen gedrückt. Die festen Bestandteile, wie Gips, Sand, Eisen- und Tonerdeverbindungen, bleiben in der Presse; die schwache, klare Lösung mit einer durchschnittlichen Stärke von etwa 7% Phosphorsäure wird in Konzentrationsanlagen abgelassen und bis auf etwa 50° *Be* eingedampft. Durch die Presse wird reines Wasser gedrückt, und die entstehenden phosphorsäurehaltigen Waschwässer werden zum Verdünnen der zu einem neuen Aufschluß nötigen Schwefelsäure benutzt. Das Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure ist durch die DORR G. M. B. H., Berlin, durch Verwendung von Spezialapparaten (Eindicker u. s. w.) außerordentlich verbessert worden und gestattet ohne Verwendung von Filterpressen und Verdampfern im kontinuierlichen Betriebe eine 30%ige Phosphorsäure herzustellen mit einer Ausbeute von 98% d. Th. Das Verfahren selbst wird unter Phosphorverbindungen eingehender beschrieben werden.

Im zweiten Teil des Prozesses läßt man die nach den Gleichungen

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\,H_3PO_4 + 3\,H_2O = 3\,(CaH_4[PO_4]_2 \cdot H_2O) \text{ und}$$
$$CaCO_3 + 2\,H_3PO_4 = CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O + CO_2$$

berechnete Menge *konz.* Phosphorsäure auf feinstgemahlene hochprozentige Phosphate einwirken.

Das aus den Aufschlußkellern kommende frische Doppelsuperphosphat ist sehr naß und wird nach dem Ausgraben in großen Schollen auf fahrbaren eisernen Hordenwagen in Trockenkammern gebracht. Zum Trocknen werden die heißen Abgase der Feuerung der Eindampfanlage für die verdünnte Phosphorsäure benutzt. Nach dem Erkalten wird die getrocknete Ware zerkleinert und auf Lager

gebracht. Man erhält so ein Düngemittel mit 35–50% wasserlöslicher Phosphorsäure, je nach der Reinheit des zum Aufschluß verwendeten Phosphats. Ehe größere Mengen reiner Phosphate zur Verfügung standen, wurden an ihrer Stelle Knochenasche, Knochenmehl u. s. w. verarbeitet; auch tränkte man wohl einfach Torf, Sägespäne, Lohe und andere voluminöse indifferente, leicht Flüssigkeit aufsaugende Substanzen mit der *konz.* Phosphorsäurelösung und verwendete solche direkt als Düngemittel.

Über den Aufschluß von Tricalciumphosphat mit Phosphorsäure und Ammonsulfat s. C. MÜCKENBERGER (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **169**, 81 [1928]).

Wirkung und Anwendung. Bezüglich der Wirkung und Anwendung des Doppelsuperphosphats und der phosphorsauren Salze sei auf das beim Superphosphat Gesagte verwiesen.

Infolge des hohen Gehaltes dieser Düngemittel an dem Pflanzennährstoff Phosphorsäure ist die anzuwendende Menge naturgemäß geringer; dies hat aber andererseits zur Folge, daß sich nur schlecht eine gleichmäßige Verteilung auf dem Acker erreichen läßt. Aus diesem Grunde finden diese Düngemittel auch nur da landwirtschaftliche Verwendung, wo es sich darum handelt, hohe Transportkosten zu ersparen, also namentlich in überseeischen landwirtschaftlichen Betrieben.

Die aus Phosphaten hergestellte Phosphorsäure wird auch zur Gewinnung einiger phosphorsaurer Salze, wie phosphorsaures Kalium und phosphorsaures Ammon, benutzt. Über ersteres s. Phosphorsäure unter Phosphorverbindungen. Über phosphorsaures Ammon ($[NH_4]_2HPO_4$) s. Bd. **I**, 439.

Analytisches. Die Bewertung des Doppelsuperphosphats erfolgt wie beim einfachen Superphosphat nach seinem Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure. Die analytische Bestimmung dieser erfolgt in der auf S. 47 angegebenen Weise, freilich mit dem Unterschied, daß man die Lösung, die infolge des Trocknungsprozesses oft auch geringe Mengen Metaphosphorsäure enthält, auf 50 cm^3 Filtrat zunächst mit 10 cm^3 Salpetersäure aufkocht. Die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure, der unlöslichen und citratlöslichen Phosphorsäure, wie auch der Feuchtigkeit und der freien Phosphorsäure deckt sich mit den beim einfachen Superphosphat angegebenen Methoden.

Expedition und Verkauf der fertigen Ware. Der Versand der fertigen Materialien richtet sich ganz nach der Bestellung der Landwirtschaft im Frühjahr und Herbst. Die im Laufe des ganzen Jahres hergestellten gewaltigen Lagerbestände müssen dann in wenigen Wochen expediert werden. Ein Teil wird lose verladen; die Hauptmenge aber in Säcken zu 50-, 75- und 100-*kg*-Packung. Das Wägen, Nähen und Plombieren der Säcke geschieht fast ausschließlich von Hand. Versuche mit allen möglichen automatischen Wägevorrichtungen haben sich im allgemeinen nicht bewährt. Auf die Beschaffenheit der Versandware wird heute größtes Gewicht gelegt. Ist die Ware auch noch so gut vorbereitet, so wird sie doch fast ausnahmslos, um eine anstandslose Maschinenstreufähigkeit zu erzielen, nochmals durch Zerkleinerungs- und Siebmaschinen geschickt, von welchen sie direkt in den Sack abläuft. Stationäre Desintegratoren, verbunden mit Siebanlagen, sind die hierzu gebräuchlichsten Maschinen. Eine ganze Anzahl fahrbarer Expeditionsmaschinen sind konstruiert worden, so von GEBR. BURGDORF, Altona. Sehr gut hat sich auch die von der Firma LANVERMEYER in Melle bei Hannover im Dauerbetrieb bewährt (Abb. 61). Die Abbildung zeigt die neueste Konstruktion. Die Maschine nimmt

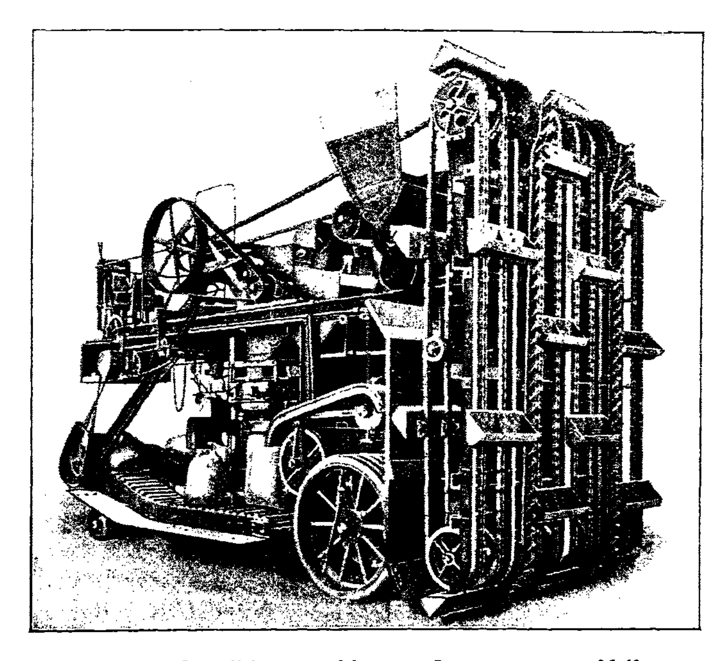


Abb. 61. Expeditionsmaschine von LANVERMEYER, Melle.

die Ware direkt vom Haufen, zerkleinert und siebt das Material, füllt es sodann in Säcke, wägt die Säcke automatisch ab, näht diese gleichzeitig zu und transportiert sie schließlich an ihren Bestimmungsort.

Unerläßlich für eine jede Düngerfabrik ist ein gut eingerichtetes Sacklager. Um einen schnellen Versand zu ermöglichen, müssen hier die Säcke – es kommen fast nur Jutesäcke in Betracht –, fertig schabloniert und mit Gehaltsangabe versehen, in großen Mengen vorrätig gehalten werden. Die Säcke werden heute in allen Fabriken selbst mittels Maschinen bedruckt. Bei den großen Werten, die in solchen Sacklagern stecken, ist strengste Kontrolle von größter Wichtigkeit.

Der Verkauf der Düngemittel richtet sich nach der Gehaltsgarantie, die innerhalb gewisser Grenzen eingehalten werden muß. Um den immer wiederkehrenden Gehaltsreklamationen zu begegnen, muß beim Sacken aus jedem zehnten Sack eine Probe genommen werden, besser aus jedem Waggon nach dem Verladen durch einen von der Fabrik angestellten vereidigten Probenehmer. Im Fabriklaboratorium, in dem schon während der Fabrikation tägliche Kontrolle stattfindet, wird von jedem Waggon eine Probe analysiert, während meistens drei weitere versiegelte Proben für Reklamationszwecke, in einem besonderen Raum, genau registriert, aufbewahrt bleiben.

4. *Thomasmehl.*

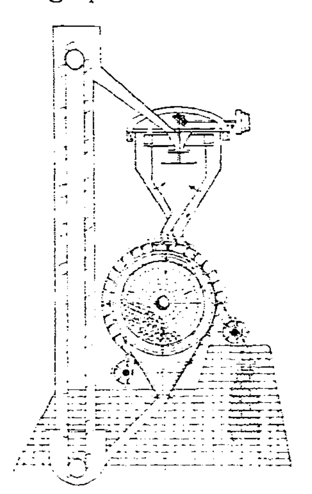
Die Thomasschlacke ist ein Nebenprodukt der Stahlfabrikation aus phosphorreichem Roheisen, welche zum erstenmal 1878 von THOMAS und GILCHRIST in England erzeugt und seither für die Eisenindustrie von höchster Wichtigkeit geworden ist (s. Eisen). Der Phosphor des Roheisens geht hierbei als Calciumphosphat in die Schlacke. Letztere wurde zunächst als wertloses Material auf die Halden gefahren, bis man ihre Verwendbarkeit als Düngemittel erkannte. Von da ab bildete sie ein sehr wertvolles Nebenprodukt, dessen Gewinnung durch Änderung der Zuschläge, Verwendung phosphorreicher Erze nach Möglichkeit gesteigert wurde. Heute werden jährlich Millionen von Tonnen hergestellt; die Rentabilität der Stahlwerke wird sehr von der Produktion an Thomasschlacke beeinflußt, und als künstliches Düngemittel ist sie unentbehrlich geworden. Man unterscheidet Block- und Flußschlacke, je nachdem man sie entweder im Schlackenwagen zu mürben Blöcken langsam erkalten oder in dünnen Schichten plötzlich erstarren läßt. In diesem Fall nimmt sie eine hohe Härte an, welche ihre Mahlbarkeit stark beeinträchtigt.

Die Zusammensetzung der Thomasschlacke ist sehr verschieden; doch pflegt man den Gehalt an Phosphorsäure durch Einstellung der Schmelzmasse innerhalb gewisser Grenzen zu regulieren. Durchschnittlich enthalten gute Schlacken 15–20% P_2O_5, 40–50% CaO, 5–10% SiO_2, 12–16% FeO und Fe_2O_3, 5–10% MnO, 2–3% MgO und kleinere Beimischungen anderer Art. Die Phosphorsäure ist in der Schlacke nach neueren Untersuchungen nicht als Tetracalciumphosphat, $Ca_4P_2O_9$, vorhanden, sondern als Calciumsilicophosphat, $Ca_4P_2O_9 \cdot Ca_2SiO_4$, das citronensäurelöslich ist und den Wert der Schlacke bedingt. Von der Gesamtphosphorsäure sollen 80% citronensäurelöslich sein. Zur Verwendung als Düngemittel gelangt die Thomasschlacke in feinstvermahlenem Zustande.

Die Vermahlung bot anfangs Schwierigkeiten; sie wird sehr beeinflußt durch den Gehalt an Eisenstücken. Man begann damit auf Zylindermühlen, Walzenmühlen und Kollergängen und beendigte die Feinmahlerei auf Mahlgängen. Die Durchsetzung der Schlacke mit Stahlbrocken und -körnern verursachte viel Bruch und große Abnutzung. Man versuchte zwar, die Eisenteile durch Auslesen, Sieben und Schicken über Magnetwalzen zu entfernen, aber nur mit geringem Erfolge. Seit 1888 mahlt man die Schlacke auf Kugelmühlen. Diese Mühlen sind inzwischen sehr verbessert worden und werden noch heute fast ausschließlich neben der Kugelrohrmühle verwendet. Die Verwendung siebloser Kugelmühlen und Sichtung mittels Windseparatoren hat wenig Eingang gefunden, da bei der Schwere des Mahlgutes die Windseparation sich nicht besonders gut eignet. Am besten bewährt haben sich von derartigen Mühlen noch die Hartmühle von GEBR. PFEIFFER in Kaiserslautern (Abb. 62) und die Doppel-Hartmühle von der gleichen Firma.

Sieblose Kugelmühlen mit Siebseparatoren geben jedoch bessere Resultate. Neuerdings ist auch die Kentmühle in der Thomasschlackenmüllerei eingeführt worden. Diese ist jedoch nur anwendbar, wenn die größeren Eisenteile der Mühle und dem Separator ferngehalten werden. Man erreicht dies gut durch Verbindung der Kentmühle mit siebloser Kugelmühle als Vorschroter. Die Leistung wird dadurch beträchtlich erhöht. Bei Verarbeitung einer harten Schlacke mit 4% Eisen wurde bei 80% Feinmehlgehalt eine Produktion erreicht, die einer solchen von vier großen Kugelmühlen entspricht.

Die Wirkung des Thomasmehls als Düngemittel hängt sehr von der feinen Mahlung ab. Hierbei entsteht sehr viel Staub, der schädlich auf die Gesundheit der Arbeiter einwirkt. Eine gut funktionierende Entstaubungsanlage in Verbindung mit jeder Thomasschlackenmüllerei ist deshalb unbedingt nötig, und hierauf wird auch von den Gewerbeinspektionen größter Wert gelegt. Trotzdem dürfen die Arbeiter in den Mühlenräumen nur mit Mundschwämmen oder Respiratoren arbeiten. Versuche, die heiße Thomasschlacke, statt zu mahlen, durch gespannten Wasserdampf zu zerkleinern (*Chem.-Ztg.* **1906**, 404; Rep. **1907**, 54, sowie *D.R.P.* 107234, 137345, 168396, 169604 und 179934), sind zwar von Erfolg gewesen; doch hat dieses Verfahren die mechanische Verarbeitung mit Mühlen nicht verdrängen können. Bei dem Heißdampfverfahren zerfällt die Schlacke durch das Löschen des Kalkes zu einem feinen, trockenen Pulver.


Abb. 62. Hartmühle von GEBR. PFEIFFER, Kaiserslautern.

Man hat auch versucht, das kalkhaltige Thomasmehl mit schwefelsaurem Ammon ohne Stickstoffverlust als Thomasammoniakphosphatkalk (mit etwa 8% citronensäurelöslicher Phosphorsäure, 6–7% Stickstoff und 25% CaO) in den Handel zu bringen. Dies wurde ermöglicht durch Zusatz von dem Scheideschlamm der Zuckerfabriken (Verfahren von LUTHER, *D. R. P.* 129034). Sehr gut scheint sich das Verfahren der GEWERKSCHAFT DEUTSCHER KAISER, Hamborn, zu bewähren, wonach der freie Kalk durch Säuren neutralisiert wird. Ein Ammoniakverlust ließ sich bisher bei dem von dieser Firma hergestellten Thomasammoniakphosphatkalk nicht nachweisen.

Wirkung und Anwendung. Im Gegensatz zum Superphosphat ist Thomasmehl ein langsam wirkender Pflanzennährstoff, da die Phosphorsäure erst durch die sauren Wurzelausscheidungen zur Lösung gebracht werden muß und dann erst von den feinen Wurzelhärchen aufgenommen werden kann. Es eignet sich besonders für saure Moorböden, Wiesen, kalkarme Sandböden. Leguminosen, wie Klee, Luzerne und Esparsette, zeigen sich für eine Thomasmehldüngung sehr dankbar und nutzen diese auch auf besseren Böden oft mehr aus als eine solche mit Superphosphat. Während das Superphosphat auch als Kopfdünger vielfach Anwendung findet, trifft dies für Thomasmehl nicht zu. Man gibt es vielmehr im Herbst, Winter oder Frühjahr vor der Aussaat; für die Winterung bringt man es immer vor der Bestellung im Herbst unter. In physiologischer Hinsicht ist das Thomasmehl als „alkalisch" zu bezeichnen.

Analytisches. Wie bereits aus der Übersicht dieses Abschnittes ersichtlich, erstreckt sich die Untersuchung des Thomasmehls namentlich auf die Bestimmung des Gehalts an citronensäurelöslicher Phosphorsäure. Zur Kontrolle darüber, ob die Fabrikation in richtiger Weise erfolgt ist, wird auch häufig die Gesamtphosphorsäure in Thomasmehlen bestimmt, da man aus dem Verhältnis dieser beiden Phosphorsäureformen zueinander gewisse Schlüsse ziehen kann. Die Wirkung des Thomasmehls ist ferner auch sehr von seinem Feinheitsgrad abhängig. Die Fabriken garantieren gewöhnlich einen solchen von 80%. Die Bestimmung des Feinheitsgrades erfolgt in nachstehender Weise. 50 *g* Thomasmehl werden auf ein Sieb Nr. 100 von AMANDUS KAHL, Hamburg, gebracht und entweder von Hand oder vermittels eines geeigneten Schüttelwerks 15′ lang geschüttelt.

Die Ermittlung des Gehalts an Gesamtphosphorsäure erfolgt gewöhnlich nach folgender Methode: 10 *g* des fein zerriebenen und vorher durch ein 2-*mm*-Sieb gebrachten Thomasmehls feuchtet man im 500-cm^3-Kolben mit wenig Wasser an, gibt 50 cm^3 Schwefelsäure hinzu und erhitzt $^1/_2{}^h$ lang. Nach dem Abkühlen gibt man vorsichtig etwa 200 cm^3 Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden, füllt zur Marke auf und filtriert. In 50 cm^3 des Filtrats wird die Phosphorsäure nach Zusatz von 100 cm^3 ammoniakalischer Citronensäurelösung nach MAERCKER (1500 *g* Citronensäure, 500 cm^3 25%iges Ammoniak, mit Wasser auf 15 *l* gebracht) mit Magnesiamixtur niedergeschlagen. Nach $^1/_2$stündigem Ausrühren oder 3stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, mit $2^1/_2$%igem Ammoniak auswaschen und schließlich geglüht und als Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, gewogen. Der Gehalt der Thomasschlacke wird in Prozenten Phosphorsäure, P_2O_5, angegeben.

Viel gebräuchlicher ist dagegen die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure. Die Herstellung des hierzu erforderlichen Auszuges erfolgt in der Weise, daß man 5 *g* des fein zerriebenen und durch ein 2-*mm*-Sieb gebrachten Thomasmehls in einen 500-cm^3-Kolben, der vorher mit 5 cm^3 Alkokol beschickt ist, gibt, mit 2%iger Citronensäure von 17,5° bis zur Marke auffüllt und in einem Schüttelapparat, der 30–40 Umdrehungen in 1′ macht, $^1/_2{}^h$ schüttelt. Man filtriert dann die Lösung sofort und bestimmt im Filtrat entweder die Phosphorsäure nach der Methode POPP oder nach der Darmstädter Methode.

Methode POPP[1]. 50 cm^3 des citronensauren Auszugs = 0,5 *g* Substanz versetzt man nacheinander mit 25 cm^3 Eisencitratlösung, 10 cm^3 0,3%igem Wasserstoffsuperoxyd und 25 cm^3 Magnesiamixtur, rührt $^1/_4{}^h$ lang aus, filtriert durch einen NEUBAUER-Tiegel, wäscht den Niederschlag mit 2%igem Ammoniak aus, glüht und wägt als Magnesiumpyrophosphat.

Darmstädter Methode. 50 cm^3 des citronensauren Auszugs = 0,5 *g* Substanz bringt man in einen STUTZERschen Rührapparat, den man darauf in schnelle Bewegung versetzt (250–300 Umdrehungen pro 1′). Nun fügt man 50 cm^3 Eisencitratmagnesiamixtur zu und rührt, indem man die Temperatur der Lösung auf etwa 14–18° hält, $^1/_2{}^h$ lang aus und filtriert den Niederschlag sofort durch einen Neubauertiegel. Nachdem man mit 2%igem Ammoniak ausgewaschen hat, glüht und wägt man als Magnesiumpyrophosphat.

Zur Bestimmung der Gesamt- und auch der citronensäurelöslichen Phosphorsäure wird von verschiedenen Seiten die v. LORENZsche Phosphormolybdän-Methode empfohlen. Da über die Zuverlässigkeit dieser Methode noch die Ansichten auseinandergehen, sei hier nur auf sie verwiesen.

5. *Dicalciumphosphat (Präcipitat).*

Das Dicalciumphosphat wurde zunächst nur als ein Nebenprodukt der Leimfabrikation gewonnen, später aber auch direkt aus minderwertigen Phosphaten hergestellt. Die Gewinnung von Dicalciumphosphat aus Knochen durch Behandeln mit Salzsäure oder schwefliger Säure wird ausführlich unter Gelatine und Leim besprochen werden. Auch bei der Gewinnung von reiner Entfärbungskohle durch Behandeln von Knochenkohle mit Salzsäure entsteht eine Lösung von Monocalciumphosphat und Calciumchlorid, aus der zweckmäßig durch Zusatz von Kalk ein Dicalciumphosphat ausgefällt wird, ein Verfahren, das z. B. in Südfrankreich in großem Maßstabe ausgeführt wird (s. auch Entfärbungskohle unter Kohlenstoff).

Hier soll nur die Gewinnung von Präcipitat aus natürlichen Phosphaten gemäß den von R. DECKERT (*Chem.-Ztg.* **49**, 789 [1925]) gegebenen Angaben besprochen werden. Jedoch sei darauf hingewiesen, daß die von R. DECKERT gegebenen Formeln falsch sind, da Salzsäure aus Tricalciumphosphat keine freie Phosphorsäure, sondern nur Monocalciumphosphat bildet, genau wie Salpetersäure. Dem Verfahren liegen folgende Reaktionen zugrunde:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\,HCl = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaCl_2;$$
$$CaH_4(PO_4)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,CaHPO_4 + 2\,H_2O.$$

Die ganzen Knochen werden mit 8%iger Salzsäure übergossen und 2 bis 3 Tage mit ihr stehen gelassen. Alle mineralischen Bestandteile gehen in Lösung; die Knorpelsubstanz bleibt unberührt. Bei Verwendung von Knochenasche, Knochenmehlen und gemahlenen Phosphaten werden die Materialien in einem mit mechanischem Rührwerk versehenen Bottich mit etwas mehr Salzsäure, als theoretisch zur Lösung alles Kalkes nötig, behandelt. Die Lösung geht in etwa $^1/_4{}^h$ vor sich. Das Reaktionsgemisch wird durch eine Filterpresse gegeben und aus dem Filtrat das $CaHPO_4$ mittels Kalkmilch ausgefällt. Der CaO-Zusatz muß so geregelt werden, daß er gerade ausreicht, alle freie Salzsäure zu binden, und auf jedes in der Lösung

[1] Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel. Berlin, 5. Aufl. S. 23.

befindliche *Mol.* $CaH_4(PO_4)_2$ gerade 1 *Mol.* CaO kommt. Jeder weitere Zusatz von CaO würde sofort unlösliches $Ca_3(PO_4)_2$ fällen.

$$CaH_4(PO_4)_2 + CaO + 2\,H_2O = 2\,(CaHPO_4 + 2\,H_2O);$$
$$CaH_4\,(PO_4)_2 + 2\,CaO = Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2O.$$

Das Präcipitat wird durch Filterpressen mit Auswaschvorrichtung gedrückt und durch Auswaschen mit Wasser von Calciumchlorid befreit. Die Kuchen werden bei 60° mittels Dampfdarre getrocknet und zerfallen hierbei zu einem Pulver mit 38–42% P_2O_5.

In Bottiche aus Pitchpine oder Behältern aus Eisen mit säurefester Auskleidung, die mit Rührwerk versehen sind, wird Salzsäure von 2% eingefüllt und die berechnete Menge fein gepulvertes Rohphosphat hinzugefügt, wobei rasch Lösung erfolgt. Der ungelöste Rückstand von Sand u. s. w. wird durch Filtration (Nutschen mit säurefesten Filtersteinen) getrennt und die Lösung mit soviel Kalkmilch unter Rühren versetzt, bis die Lösung fast neutral ist. Ein Überschuß von Kalkmilch ist zu vermeiden, da sonst Tricalciumphosphat entsteht, ev. muß dann noch etwas Monocalciumphosphatlösung oder Phosphorsäure hinzugefügt werden. Das gebildete Dicalciumphosphat wird filtriert, gut ausgewaschen, um das Calciumchlorid vollständig zu entfernen, und schließlich in Trockenvorrichtungen unter 100° getrocknet.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die naheliegenden Versuche, Rohphosphate mit der berechneten Menge Salzsäure in Dicalciumphosphat zu verwandeln, nicht zum Ziele führen, da immer Gemenge von Mono-, Di- und Tricalciumphosphat entstehen. Die Umsetzung von Rohphosphaten mit schwefliger Säure hat neuerdings W. STOLLENWERK (*Ztschr. angew. Chem.* **40**, 553 [1927]) eingehend studiert und festgestellt, daß der Aufschluß nur mit einem großen (6fachen) Überschuß an SO_2 durchgeführt werden kann.

Wegen der übrigen Vorschläge, die übrigens keine praktische Bedeutung erlangt haben, sei auf die Liste der Patente auf S. 60 verwiesen sowie Bd. **III**, 53.

Wirkung und Anwendung. Das Präcipitat und die anderen hier genannten Düngemittel enthalten die Phosphorsäure in der Form, in die die wasserlösliche des Superphosphats im Boden übergeht; es werden daher diese Düngemittel auf den Böden und bei den Pflanzen mit Vorteil angewendet, die für eine Düngung mit Superphosphat in Frage kommen. Im allgemeinen kann man jedoch sagen, daß die Düngemittel, die die Phosphorsäure in citratlöslicher Form enthalten, eine bessere Wirkung auf sauren und kalkarmen Böden zeigen.

Analytisches. Die Untersuchung der hier angeführten Phosphate erstreckt sich in erster Linie auf die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure. Zur Kontrolle wird jedoch auch die Ermittlung des Gehalts an Gesamtphosphorsäure verlangt, die dann in der bei den Rohphosphaten beschriebenen Weise erfolgt, nur mit dem Unterschied, daß in dem Filtrat die Phosphorsäure nach der Citratmethode bestimmt wird. Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure erfolgt auch hier nach der PETERMANNschen Methode (s. Phosphat, S. 47).

Wenngleich auch, der Löslichkeit ihrer Phosphorsäure entsprechend, die nachgenannten Düngemittel nicht alle hierhergehören, so möchte ich doch ihrer an dieser Stelle kurz Erwähnung tun. Eine nennenswerte besondere Wirkung ist ihnen nicht zuzuschreiben; auch in Zukunft dürfte hierin kaum eine Änderung eintreten. Es handelt sich um folgende:

Kolloidphosphat von DE HAEN mit 31,9% P_2O_5, das bei einigen Düngungsversuchen allerdings ganz beachtliche Resultate gezeitigt hat. Es entsteht durch Vermahlen von Braunkohlenhumus oder Torf mit Phosphaten, wobei die Humussäure in gewissem Sinne aufschließend gewirkt hat.

Das Reformphosphat von REITMAIR (REFORMDÜNGUNGSGES SCHWARZ & Co., Wien) wird erhalten durch Behandeln der Rohphosphate mit so viel verdünnter Schwefelsäure, daß die in ihnen enthaltenen Carbonate in Hydrocarbonate verwandelt werden. Es enthält 24% P_2O_5, davon 2–3% wasserlöslich.

Das Neutralphosphat von HELLER (*Chem.-Ztg.* 47, 121) wird ähnlich wie das Reformphosphat, nur mit größeren Mengen heißer H_2SO_4 von 30° *Bé* hergestellt, wobei auch die Fluoride angegriffen werden sollen. Es enthält 5% wasserlösliche und 14–16% citronensäurelösliche Phosphorsäure.

Phosphathumus von STOKLASA (VEREIN FÜR CHEMISCHE UND METALLURGISCHE PRODUKTION, Lans) ist ein biologisch aufgeschlossener N-P_2O_5-Dünger, der sich durch aktive Ammonisationsbakterien auszeichnen soll.

Italienisches Tetraphosphat wird erhalten durch Erhitzen von Rohphosphat mit 6% einer Mischung von Na_2CO_3, $MgCO_3$ und Na_2SO_4 auf 600° und Abschrecken mit Wasser. Hierbei findet, entgegen den Angaben des Erfinders, kein Aufschluß statt, und die Düngewirkung soll nur auf den gebildeten Kalk zurückzuführen sein.

Erwähnt sei schließlich noch das Magnesiumphosphat, $Mg_3(PO_4)_2$, das nach den Arbeiten von M. VON WRANGELS ein vorzüglich wirkender Phosphatdünger sein soll und aus $MgSO_4$, Na_2HPO_4 und $NaOH$ in wässeriger Lösung hergestellt wurde. Über weitere Verfahren zur Herstellung von Mg-haltigen Düngemitteln, die meist aus Calciumphosphat gewonnen werden, s. *D. R. P.* 36374, 71587, 192591, 178024. In Anmeldung C 32649, Kl. 16 II der CHEM. FABR. WOLKRAMSHAUSEN ist die Umsetzung von Dicalciumphosphat mit $MgCl_2$-Lösung beschrieben. Alle diese Magnesiumphosphate sind citronensäure- bzw. citratlösliche Dünger.

6. *Glühphosphate*[1].

Durch pyrogene Aufschließung von Rohphosphaten ist es möglich, basische, in Citronensäure bzw. Ammoncitrat lösliche P_2O_5-Düngemittel herzustellen. Diese Verfahren beanspruchen auch insofern ein gewisses Interesse, als sie auch die Verarbeitung der niedrigprozentigen sowie der eisen- und tonerdehaltigen oder stark mit Kieselsäure verunreinigten Rohphosphate gestatten, welche bekanntlich die Hauptmenge der Phosphatmineralien ausmachen.

a) Tetracalciumphosphat, Silicophosphate. Die Herstellung dieser, wahrscheinlich im Thomasmehl enthaltenen citronensäurelöslichen Verbindungen durch Zusammenschmelzen von Rohphosphaten mit Kalk oder Calciumsilicat ist vielfach vorgeschlagen worden. Nach MATHESIUS (*D. R. P.* 282 461) soll bei 1700° die Verbindung $5\,CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ herstellbar sein, wobei die Anwesenheit von genügend CaO von Wichtigkeit ist. Offenbar gestaltet sich die Herstellung der basischen Kalkphosphate und Silicophosphate infolge der sehr hohen Temperaturen recht schwierig, so daß von einer praktischen Ausübung dieser Verfahren bisher nichts bekanntgeworden ist.

b) Alkali-Kalk-Phosphate und Alkali-Kalk-Silicophosphate. Günstigere Aussichten bietet die Herstellung von Alkali-Kalk-Doppelverbindungen, welche in Ammoncitrat löslich sind und infolgedessen der wasserlöslichen Phosphorsäure als gleichwertig zu betrachten sind[2]. Nach WIBORG (*E. P.* 2678) wird durch Glühen von Apatit oder anderen Mineralphosphaten mit Alkalicarbonaten oder kaustischen Alkalien ein Tetra-Calcium-Natrium- (oder Kalium-) Phosphat von der Formel $(CaO)_3 \cdot Na_2O \cdot P_2O_5$ erhalten. KRAUT (*D. R. P.* 35533) will mineralische Phosphate durch Sintern mit Kalk und Alkalicarbonat oder Alkalisulfat aufschließen, KNOOP (*D. R. P.* 101 205) durch Schmelzen mit Alkali- und Erdalkalisilicaten oder Alkalisulfat und Kieselsäure bei Gelb- bis Weißglut, ebenso WOLTERS (*D. R. P.* 170 353), der durch plötzliches Abkühlen der Schmelze vollkommene Citratlöslichkeit der Phosphorsäure erzielen will (Woltersphosphat). So hergestellte Schmelzen mit etwa 17% P_2O_5 und ev. ebensoviel citratlöslichem K_2O erwiesen sich als vorzügliche Düngemittel; jedoch ist die technische Verwirklichung dieser Schmelzverfahren an der äußerst agressiven Wirkung der Phosphatschmelzen, denen kein Ofenmaterial standhält, gescheitert. Das gleiche gilt für ein dem LEBLANC-Soda-Schmelzverfahren nachgebildetes Verfahren von HASSLACHER (*D. R. P.* 109 963), der durch Zusammenschmelzen von Tricalciumphosphat mit 2 Äquivalenten Alkalisulfat und der zur Reduktion nötigen Kohle ein Gemisch von Alkalicalciumphosphat und Schwefelcalcium herstellen will:

$$(CaO)_3P_2O_5 + 2\,K_2SO_4 + 4\,C = (CaO)\,(K_2O)_2P_2O_5 + 2\,CaS + 4\,CO.$$

Wegen seines Gehaltes an pflanzenschädlichem CaS wäre ein solches Produkt als Düngemittel unbrauchbar.

Die industrielle Herstellung von Alkali-Kalk-Phosphaten gelang erst MESSERSCHMITT, nachdem er die Bedingungen aufgefunden hatte, unter denen der Aufschluß der Rohphosphate bereits beim Sintern durchführbar ist, unter Anwendung des Drehofens. Hierauf beziehen sich zahlreiche Patente der CHEM. FABRIK RHENANIA und DR. MESSERSCHMITT (*D. R. P.* 274 409, 274 921, 277 705, 283 284, 288 089), wonach als alkalisches Aufschlußmittel die natürlichen kalireichen Gesteine, wie z. B. der Phonolith oder Leucit, verwendet werden können. Diese Gesteine enthalten bis zu 18% Alkalioxyd, davon beim Phonolith die Hälfte, beim Leucit fast die Gesamtmenge als K_2O. Da durch das Verfahren ein wechselseitiger Aufschluß der Phosphate und Alkalisilicate stattfindet, so ist das Verfahren auch für die Nutzbarmachung der in den Natur-

[1] Bearbeitet von Herrn A. MESSERSCHMITT, Lugano.

[2] Siehe insbesondere H. NIKLAS, A. STROBEL und K. SCHARRER, Phosphorsäuredüngungsversuche mit Superphosphat, Thomasmehl, Rhenaniaphosphat und Dicalciumphosphat. *Landwirtschl. Jahrbch.* **1924**, Bd. 59, H. 5 und **1926**, Bd. 63, H. 4.

gesteinen zur Verfügung stehenden ungeheuren Kalimengen interessant. Die Regelung des Zuschlags an Kalk, dessen Menge so groß sein muß, daß alle sauren Bestandteile der Silicate abgesättigt werden, ist für den Erfolg dieses Verfahrens von besonderer Bedeutung. Infolge der hohen erforderlichen Kalkzuschläge gestattet es mit Vorteil die Verarbeitung der Kreidephosphate, welche bereits natürliche Gemische von Tricalciumphosphat und Calciumcarbonat darstellen. Nach MESSERSCHMITT (Das Rhenaniaphosphat, *Ztschr. angew. Chem.* **1922**, 537) treten beim Zusammensintern von Tricalciumphosphat, Kalk und Alkalisilicaten komplizierte Gleichgewichte zwischen den beiden feuerbeständigen Säuren P_2O_5 und SiO_2 einerseits, den Alkali- und Erdalkalibasen andererseits auf, welche zur Bildung eines Alkali-Kalk-Phosphats von der Zusammensetzung $(CaO)_2Na_2O \cdot P_2O_5$ neben Calciumsilicaten und Calciumaluminosilicaten führen. Das Alkali verdrängt also aus Tricalciumsilicat 1 *Mol. CaO*. Die Umsetzungen beim Aufschluß mit basischen Alkaliverbindungen lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen:

Aufschluß mit Soda oder Pottasche:

$$(CaO)_3P_2O_5 + Na_2CO_3 = (CaO)_2Na_2O \cdot P_2O_5 + CaO + CO_2.$$

Aufschluß mit Alkalisilicat:

$$(CaO)_3P_2O_5 + Na_2O \cdot SiO_2 = (CaO)_2Na_2O \cdot P_2O_5 + CaO \cdot SiO_2.$$

Aufschluß mit Leucit:

$$(CaO)_3P_2O_5 + K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_4 + 4CaCO_3 = (CaO)_2K_2O \cdot P_2O_5 + 4CaO \cdot SiO_2 + CaO \cdot Al_2O_3 + 4CO_2$$

Als im Weltkriege der Bezug der Überseephosphate für Deutschland völlig unterbunden war, wurde von MESSERSCHMITT in Verbindung mit der CHEM. FABRIK RHENANIA in 4 Großbetrieben die Herstellung von Glühphosphat („Rhenaniaphosphat", in Belgien „Vestaphosphat" genannt) organisiert, unter Benutzung der in Frankreich und Belgien geförderten Kreidephosphate und Eiffel-Phonolithe. Diese Fabrikation ist auch nach dem Kriege weitergeführt worden, wobei der Gehalt an Phosphorsäure, der anfangs nur 12% betrug, durch Verarbeitung hochprozentiger Rohphosphate unter Zuschlag von Phonolith und Soda oder von Soda allein schließlich bis auf etwa 25% citratlösliche Phosphorsäure gesteigert wurde.

Die Rohphosphate werden fein gemahlen und nach Zuschlag der Aufschlußmittel (in der Hauptsache Alkalisalze und ev. auch SiO_2) in besonderen Mischanlagen gemischt. Das so erhaltene „Rohmehl" wird darauf in einem Drehrohrofen bei einer Temperatur von 1100–1200° einem Glühprozeß unterworfen. Hierbei findet eine Umwandlung des unlöslichen Tricalciumphosphats in ein Alkali-Kalk-Phosphat, den Phosphorsäureträger des Rhenaniaphosphats, statt. Die Mischung, die in dem Glühofen zu einer porösen Masse, Klinker genannt, zusammengesintert ist, durchläuft nun zunächst große Kühltrommeln und wird schließlich gemahlen. Das fertige Rhenaniaphosphat stellt ein staubfeines, gut streubares Pulver von hellgrauer Farbe mit einem Gehalt von 25–30% citratlöslicher Phosphorsäure dar.

Bei der Herstellung der Natron-Glühphosphate sind die Kosten der Soda beträchtlich, während an die Herstellung von Kali-Glühphosphat bei den heutigen Preisen der Pottasche überhaupt nicht gedacht werden kann. Nach dem *D. R. P.* 401 843 der RHENANIA, Dr. SCHMIDT und Dr. MESSERSCHMITT kann auch das billigere Kaliummagnesiumcarbonat, das Zwischenprodukt der Herstellung von Pottasche aus KCl nach dem ENGEL-PRECHTschen Verfahren (s. Kaliumverbindungen), verwendet werden. Bedeutend wirtschaftlicher würde die direkte Verwendung von Alkalichloriden oder Sulfaten sein, wenn es gelänge, sie im Sinterprozeß an Phosphorsäure zu binden. Trotz vieler Vorschläge ist der Verwendung von Chloriden bisher der technische Erfolg versagt geblieben. Nach dem *D. R. P.* 192 591 sollten Rohphosphate mit Alkalichloriden, insbesondere auch Staßfurter Rohsalzen, aufgeschlossen werden, wobei das Chlor als $AlCl_3$ bzw. $FeCl_3$ fortgehen soll. SOLVAY (*D. R. P.* 37429) will Rohphosphate mit Alkalichlorid unter Zuschlag von SiO_2- oder Al_2O_3-haltigen Materialien bei Gegenwart von Wasserdampf glühen, wodurch sich zunächst Alkalisilicat und HCl bilden soll, das mit den Abgasen fortgeht. Die Reaktion kommt jedoch bald zum Stillstande, und ein großer Teil des Alkalis verdampft unzersetzt.

Auch Alkalisulfate lassen sich beim Sinterprozeß nur sehr schwierig umsetzen, da Kaliumsulfat erst bei etwa 1400° mit genügender Geschwindigkeit in K_2O und SO_3 dissoziiert, so daß die Masse leicht schmilzt und ein großer Teil des Alkalis verdampft. Auch bietet die Kondensation des stark verdünnten SO_3 zu Schwefelsäure aus den Abgasen technische Schwierigkeiten. Nach einem neuen Verfahren von MESSERSCHMITT gelingt jedoch der Aufschluß von Rohphosphaten mit Kaliumsulfat mittels eines Sinterprozesses im Drehofen durch Zuschlag von Kohle und gleichzeitige genaue Regelung des Verhältnisses der sauren zu den basischen Bestandteilen der Gattierung, wobei die Flamme im hinteren Teile des Drehofens reduzierend geführt wird, während im vorderen Teile oxydierend gebrannt wird. Hierdurch gelingt es überraschenderweise, den gesamten Schwefel des Sulfats als elementaren Schwefel abzutreiben und ein sulfidfreies Kalicalciumphosphat mit etwa 25% citratlöslichem P_2O_5 und 20% citratlöslichem K_2O herzustellen, also einen hochkonzentrierten, chlor- und schwefelsäurefreien Mischdünger von basischer Reaktion. Der Verwendung der Staßfurter Salze als Aufschlußmittel für die Phosphorsäureindustrie eröffnet sich damit ein weites Feld.

Glühphosphate eignen sich auch bestens für die Herstellung von kompletten *N-P-K*-Mischdüngern. Dies kann nach dem *F. P.* 23549 von MESSERSCHMITT direkt durch Behandeln des Glühphosphats mit Stickoxydgasen geschehen. Nach dem *D. R. P.* 348 779 der RHENANIA und MESSERSCHMITT liefert Glühphosphat, mit Calciumcyanamid gemischt bzw. vermahlen, einen Stickstoffmischdünger, der stabil ist und nicht mehr stäubt.

A. Messerschmitt.

D. R. P. über phosphorsäurehaltige Düngemittel.

Nach BRÄUER D'ANS, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie.

D. R. P.	Patentnehmer	Charakterisierung des Patentinhaltes
		I. Monocalciumphosphat.
		1. Vorbereitung der Rohphosphate.
		a) Behandlung mit schwefliger Säure.
4 685	F. VORSTER	Rösten mit Schwefelkies
2 661	TH. PILTER	Aufschließen mit SO_2 unter Druck
32 096	P. DIETERICH	Extraktion des CaO mit SO_2-Gas / H_2S und Oxydation
36 366 36 380 37 333	V. MALTZAN	(36 366, 36 380:) Extraktion des CaO mit SO_2-Gas / H_2S und Oxydation (37 333:) Darstellung von *Mg*-Phosphaten durch Aufschluß mit SO_2 und Fällen mit MgO
37 209 38 120	E. HÄNISCH und M. SCHRÖDER	Vor der Extraktion $CaCO_3$ mit H_2SO_4 binden
46 834 46 835	SOLVAY & CO.	Aufschluß mit Calciumbisulfit
52 025	G. E. HÄNISCH	Apparat dazu (Fällturm)
105 387	C. RANSON und H. GOUTHIÈRE	Wiedergewinnung der schwefligen Säure
219 680	E. GIANA	Einwirkung von SO_2 und Luft bei 800°
397 473	SPIEGELMANUFAKTUR WALDHOF	Aufschluß durch schweflige Säure in Gegenwart von $CaCl_2$ und Ferrichlorid
		b) Behandlung mit verschiedenen Mitteln.
6 615 23 397 40 687 58 925 292 090	DE LA ROCHE E. WINKELHOFER V. MALTZAN J. SIMPSON A. FRANK	Brennen und Extraktion des CaO mit Säure / Zuckerlösung / $MgSO_3$ oder $MgSO_4$ / H_2S / $CaCl_2$
34 010	M. CAHEN	Aufschließen mit CO_2 unter Druck
65 359 71 324	E. BROCHON C. BRACONIER	Extraktion des $CaCO_3$ mit CO_2 / NH_4Cl
76 898	E. BARTZ	Kochen mit Leblanc-Soda-Rückständen

D. R. P.	Patentnehmer	Charakterisierung des Patentinhaltes
		c) Präparation von Knochenmehl.
114 397	W. Jüssen u. R. Dorsch	Tränken mit Kainitlösung
156 356	E. Meusel	Tränken mit Eisensalzlösungen
281 766	C. Böhrsch	Entstauben durch Mischen mit wenig Säure
		2. Aufschließen der Rohphosphate.
27 076	L. Mond	Aufschluß mit NH_4HSO_4
29 560	E. Dreyfus	H_2SO_4 unter Zusatz von $NaCl$
55 926	A. Memminger	H_2SO_4 — CaF_2
217 309	Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstof A. S.	HNO_3 — $Ca(NO_3)_2$
236 850	G. Cusatelli	H_2SO_4 — HNO_3
260 994	J. Ciselet u. P. Noblet	HCl — Alkalisulfat
127 087	Douglas, Gebr.	Alkalisulfatzusatz zur Verhinderung der SiF_4-Bildung
188 651	Rütgerswerke	Verbindung mit Na_2SiF_6-Fabrikation
280 227	ter-Meer	Färben mit braunem Farbstoff
228 549	N. A. Langlet	Phosphat mit Ammonsalzen erhitzt
34 318	W. S. Pierce	Aufschluß von Tonerdephosphat
57 295	O. Jaehne	Aufschluß von Eisenphosphat
29 565	T. E. Scheele und T. Kühn	*N*- und P_2O_5-haltige Stoffe zusammen erwärmt
30 748	F. L. Harris	Phosphat oder Guano mit Wasser auf 120° erhitzt
130 074	J. Hughes	Herstellung von basischem Superphosphat
303 333	*Bayer*	Aufschluß mit H_2SO_4 im Überschuß
340 595	Chem. Fabr. Kalk	$NaHSO_4$ unter Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$
388 130 389 082	Rhenania (M.) und F. Rüsberg	HCl in Gasform, Zusatz von Na_2SO_4
383 192	*BASF*	HNO_3, Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$
405 832 418 874	Rhenania und Voerkelius	Aufschluß mit HNO_3 unter Zusatz von festem Alkalisulfat
361 758	M. Helbig	Abscheidung von krystallisiertem $CaH_4P_2O_8$ aus Lösung mittels $MgCl_2$
372 565	Plausons Forschungsinstitut	Verarbeitung gemahlener Rohphosphate in der Kolloidmühle
315 393	O. Rosenthal	Doppelsuper durch Aufschluß mit P_2O_5 und entsprechendem H_2O
332 114 333 671	*BASF*	Superphosphat durch NH_4HCO_3 entsäuert
326 190	Comp. des Phosphates	Absieben des Minderwertigen der zerkrümelten Masse
394 199	*BASF*	Aus Lösungen fluorhaltiger Rohphosphate, aus denen vorher die *F*-Verbindungen entfernt sind
402 088	Chem. Fabr. Wolkramshausen und Kayser	Durch Erhitzen von $CaHPO_4 + 2\,H_2O$ mit größeren Mengen wässeriger $MgCl_2$-Lösung
451 409	Maximilianshütte	Vermahlen von Phosphoriten mit natürlichen oder künstlichen Alkali- bzw. Alkali-Magnesiumsalzen (Carnallit u. s. w.)
454 419	Rhenania	Erhitzen von Rohphosphaten mit $MgCl_2$ und H_2O unter Druck
		3. Doppelsuperphosphat.
12 501	H. und H. Albert	Vollständige P_2O_5-Ausbeute durch Naßmahlung
104 364	G. Schüler	Hochprozentiges durch Erhitzen mit Phosphorsäure
122 633	Pommerensdorf	Angereichertes Superphosphat
275 167	T. L. Willson	Aufschluß mit Pyrophosphorsäure
		4. Ammonisiertes Superphosphat.
47 601	E. Grahn u. H. Bunte	Sättigungsapparat von Super mit NH_3 aus Gaswasser
143 219	A. Hebebrand	Rhodanentfernung mit $(NH_4)_2SO_4$
274 865	T. L. Willson	Sättigung von Super mit NH_3-Gas
282 915	M. Gerlach	Sättigung von Super mit NH_3-Gas

II. Dicalciumphosphat (Präcipitat).

1. Fällung der Phosphatlösung.

D. R. P.	Patentnehmer	Charakterisierung des Patentinhaltes
25 151	De Bouquet	Salzsaure Lösung mit $Ca(SH)_2$ gefällt
33 253	H. Precht	Eisenreduktion mit H_2S; darauffolgende Kalkfällung
51 739	C. E. D. Winnsinger	Eisenentfernung mit $CaCO_3$, Na_2SO_4, Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$
36 374	v. Maltzan	Salzsaure Lösung mit Phosphat gefällt
119 327	R. E. Ghislain	(Salzsaure Lösung mit Phosphat gefällt)
170 631	E. Bergmann und T. Berliner	SO_2-Lösung mit $CaH_4P_2O_8$ oder Säuren kochen
203 758	H. Schröder	Salzsaure Lösung mit Kalk vermischt
221 029	C. N. Riiber	Fällung mit basischem Phosphat (Thomasmehl)
224 620	(C. N. Riiber)	HNO_3-Lösung mit Na_2CO_3 gefällt
276 814	Norsk Hydro-Elektrisk-A. S.	Diphosphat mit Kalksalpeter eingetrocknet
281 012	H. Naegell	Diphosphat-$CaSO_3$-Verbindung mit Chlor zerlegt

2. Verschiedene Verfahren.

D. R. P.	Patentnehmer	Charakterisierung des Patentinhaltes
10 720	W. Hasenbach	Anwendung von 2 *Mol.* HCl auf 1 *Mol.* $Ca_3P_2O_8$
146 060, 157 150	W. Palmaer	Aufschluß durch Elektrolyse unter Anwendung von Alkalichloraten als Elektrolyt
178 024	A. Clemm	Elektrolyse einer salzsauren Lösung
332 115	*BASF*	Aufschluß mit HNO_3 nach NH_3-Fällung $NH_4 \cdot NO_3$ abtrennen
355 180, 363 272	*Agfa*	Aufschluß mit HNO_3: Lösung und Rückstand getrennt verarbeiten; Fällungsagens (NH_3) dauernd überschüssig
352 782, 354 784	Bayerische A.-G. (Hackl)	Umsetzung von $CaH_4P_2O_8$ mit entleimtem Knochenmehl
364 523	J. Rosenthal	Lösen des Rohphosphats mit P_2O_5 und H_2O
357 763, 361 759, 361 760	M. Helbig	Salzsaure Lösung des Rohphosphats bei Gegenwart entsprechender Mengen von $MgCl_2$ erhitzen
379 835	S. Barth	Umsetzung von 1 $Ca_3P_2O_8$ mit 2 HCl bei Gegenwart von $MgCl_2$
389 754	Maximilianhütte und G. Leuchs	Phosphatlösung mit Thomasschlacke und Kalkstein fällen

III. Tetracalciumphosphat (Thomasschlacke).

Verarbeitung der Schlacken:

1. im geschmolzenen Zustande.

a) Ohne Zusätze.

D. R. P.	Patentnehmer	Charakterisierung des Patentinhaltes
33 220	C. Scheibler	P_2O_5-reiche Schlacke durch langsame Abkühlung
107 234	P. Mellmann	Zerreißen mit Dampfluftstrahl
137 345	W. Mathesius	Zerkleinern mit gespanntem Wasserdampf
169 604	(W. Mathesius)	Rasche Abkühlung durch Wasser und Luft
179 934	T. Kalinowsky	Behandlung mit Wasser im geschlossenen Behälter
268 500	F. Steinert und H. Stein	Enteisenung mit Magnettrommel

b) Mit Zusätzen.

D. R. P.	Patentnehmer	Charakterisierung des Patentinhaltes
77 665	E. Dietz	Ersatz des reinbasischen Birnenzuschlags durch Kalkphosphat
47 984, 80 615, 81 329	E. Meyer	Flüssige Schlacke, vermischt mit K_2SO_4; Na_2CO_3 ohne Wasserglas; reduzierenden Stoffen
81 752	E. Bartz	Flüssige Schlacke, vermischt mit Phosphat
107 512	C. H. Knoop	Erhöhter Zusatz obiger Stoffe bei verlängerter Reaktionsdauer
281 296	Peiner Walzwerk und H. Küppers	Sandzusatz in Rührwerken
286 125	Hasper Stahlwerk	Sandzusatz mit Sandstrahlgebläse
283 253	H. Stein	Gemahlene Manganschlacke als Düngemittel

D. R. P.	Patentnehmer	Charakterisierung des Patentinhaltes
		2. auf nassem Wege.
		a) Aufschluß mit Säuren.
13 544	S. G. Thomas	Salzsäurelösung mit Kalk gefällt
24 130	C. Pieper	
25 020	C. Scheibler	
21 240	G. Rocour	Reduktionsschmelze in HCl lösen und PH_3 zu P_2O_5 verbrannt
27 924	R. Schliwa	Mit H_2SO_4 auf H_3PO_4 verarbeiten
38 282	G. Deumelandt	Aufschluß mit { Oxalsäure / saurer Ammonsalzlauge
229 732	Gewerkschaft Deutscher Kaiser	
		b) Aufschluß mit Alkalien.
28 739	A. Adair und W. Thomlinson	Feingepulvertes Material mit Ätzalkalilauge erhitzt
32 898 35 119	G. Leuchs	Behandlung mit Bicarbonaten
32 071 32 152	Drevermann	Schmelzen mit Kalkstein oder Dolomit
39 177	v. Maltzan	Behandlung mit $MgCO_3$
		c) Aufschluß mit Salzen.
27 106	A. Frank	Reinigung und Aufschluß mit $MgCl_2$
30 891	H. Schüchtermann	In Mischung mit $CaCl_2$ glühen
32 956	Nahnsen	Kochen mit Chlorammoniumlauge
32 957	G. Deumelandt	
128 213	O. Arlt	Vermischen von Schlackenmehl mit eingedickter Sulfitlauge
129 034	W. O. Luther	Vermischen mit Ammonsalzen und Preßschlamm
362 989	Salzwerk Heilbronn	Thomasschlacke mit Alkalichlorid schmelzen
		3. Künstliche Thomasschlacke.
78 616	A. Forschepiepe	Phosphatschmelze mit { Hochofenschlacke / Eisenerzen
262 727	H. Mehner	
		IV. Calciumsilicophosphate.
		1. Sinterprodukte der Rohphosphate.
35 533 71 587	K. Kraut	Glühen mit { Kalk oder Alkalicarbonaten / Magnesia, besonders für Tonerdephosphat
274 277	W. A. Hall	Unter Zusatz von 15% H_2SO_4 auf Weißglut erhitzen
92 759	C. H. Knoop	Mit Vitriolen auf 250° erhitzen
192 591 198 587	H. Schröder	Glühen von Tonerdephosphaten mit $MgCl_2$ oder $CaCl_2$
291 251	E. Ciselet und C. Deguide	Behandlung mit geschmolzenem $CaCl_2$ bei 1000°
274 409 274 921 277 705 283 284 288 089	Rhenania und A. Messerschmitt	Sinterung mit Kalisilicatgesteinen und Kalkstein, ev. unter Luftzufuhr und mit bestimmter Kalkmenge, auch unter Zusatz von Soda
291 495	Electric Smelting u. Aluminium Co.	Glühen mit Alkalialuminiumsilicat unter Zusatz von HCl
321 776	E. Stoppani und V. Volpato	Phosphat mit $CaCO_3$-Zusatz (6%) bei 600° glühen
347 701	Rhenania und A. Messerschmitt	Calciumsilicophosphate mit nitrosen Gasen behandelt
447 665	Rhenania	Glühen durch direktes Erhitzen mit Feuergasen, die vorher von schwer verbrennlichen Bestandteilen befreit sind
411 150	Humboldt, Köln-Kalk	Sintern einer Mischung von Phosphat mit Brennstoffrückständen, insbesondere Braunkohlenaschen

D. R. P.	Patentnehmer	Charakterisierung des Patentinhaltes
	2. Schmelzprodukte der Rohphosphate.	
37 429	E. Solvay	Mit Kieselsäure und Tonerde
101 205	C. H. Knoop	Mit Alkalisilicaten
109 963	F. Hasslacher	Mit 2 *Mol.* Alkalisulfat und Kohle auf 1 *Mol.* $Ca_3(PO_4)_2$
114 482	G. Schröder u. a.	Mit Granit, Porphyr, Kalkstein
168 396	W. Mathesius	Dämpfen der Schmelze im Kessel
170 353	W. Wolters	Mit künstlichem Silicat
224 077	H. Förster	Behandlung in der Hitze mit CO_2 unter Druck
236 491	A. Hauck	Behandlung in der Hitze mit CO_2 unter Druck
240 875, 270 329	A. Hauck	Schmelzen unter Oxydation mit Sauerstoff oder Braunstein
258 790	F. Giese	Zerstäubung der Schmelze mit Dampfluftstrom
266 935	Lothringer Portland-Zement-Werke	Schmelzschachtofen an Drehrohrofen angeschlossen
282 461	W. Mathesius und H. Blome	Schmelzen mit soviel Kalk und Kieselsäure, daß $5\,CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ entsteht
330 840	Rhenania	Alkaliphosphat durch Erhitzen von Triplit mit Na_2CO_3

II. Gemischte Dünger

enthalten die Phosphorsäure in unlöslicher Form sowie Stickstoffverbindungen. Hierzu gehören Knochenmehle, Fleisch- und Fischmehle, Guano.

1. Knochenmehle.

Die Herstellung der Knochenmehle wird ausführlich unter Gelatine und Leim beschrieben. Hauptsächliche Handelsmarken (von der A.-G. f. Chemische Produkte, vorm. H. Scheidemandel, Berlin, in den Verkehr gebracht) sind gedämpftes Knochenmehl mit 21% P_2O_5 und 3% N bzw. 20% P_2O_5 und 4% N; ferner entleimtes Knochenmehl mit 32% P_2O_5 und 1% N.

Wirkung und Anwendung. Wie bereits erwähnt, enthält das Knochenmehl im Gegensatz zum Superphosphat und den anderen bisher besprochenen Phosphorsäuredüngern die Phosphorsäure in schwerlöslicher Form. Aus diesem Grunde kommt eine Düngung mit Knochenmehl nur für gut durchlüftete Sandböden sowie für saure Bodenarten in Betracht und ist seine feine Mahlung ein Haupterfordernis für eine gute Wirkung. Das unentleimte Knochenmehl hat gegen das entleimte nach vielfachen Versuchen stets bessere Resultate ergeben, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß der Leim, sobald er in Fäulnis übergeht, auch auf die Knochenmehl-Phosphorsäure aufschließend wirkt. Vgl. auch unter Organische N-Dünger, Bd. IV, 78. Aus den angeführten Gründen empfiehlt es sich daher, das Knochenmehl nur flach in den Boden zu bringen und es in erster Linie für die Winterung, namentlich für Roggen, im Herbst zu geben. Die wasserlösliche Phosphorsäure des aufgeschlossenen Knochenmehl-Superphosphats steht in ihrer Wirkung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Mineral-Superphosphate vollständig gleich.

Analytisches. Die Bewertung der Knochenmehle erfolgt nach ihrem Gehalt an Gesamtphosphorsäure und Gesamtstickstoff. Die Bestimmung der Phosphorsäure erfolgt nach Aufschluß mit Königswasser gemäß der Citratmethode in bekannter Weise. Die Feststellung des Gehalts an Gesamtstickstoff erfolgt in Knochenmehlen stets nach der Kjeldahlschen Methode.

Oft erhalten die Knochenmehle einen Zusatz von Hornmehl und anderen horn- und hautartigen Substanzen, wodurch ihr Stickstoffgehalt erhöht wird. Um einen derartigen Zusatz nachzuweisen, bestimmt man den Gehalt an den durch Chloroform abschlämmbaren Bestandteilen. Bei normalen Knochenmehlen soll dieser nicht größer als 9% sein.

2. Fisch- und Fleischmehle.

Fischmehl, auch Fischguano genannt, spielt eine besondere Rolle für Norwegen, Japan und Amerika. Die Abfälle großer Fischkonservenfabriken, die Rückstände des zur Ölgewinnung dienenden oder verdorbenen Walfisch- und Robbenfleisches bilden die Rohmaterialien. Die Rückstände werden gepreßt, getrocknet und gemahlen und enthalten 5—11% N sowie 6—14% P_2O_5. Hierher gehören der norwegische Fischguano, der Walfisch- oder Polar-Guano sowie das Walknochenmehl mit 4% N und 22% P_2O_5. Durch Behandeln mit Schwefelsäure und Vermischen mit Chlorkalium werden sie in Amerika zu sehr begehrten Volldüngemitteln verarbeitet.

Das Fleischmehl wird aus den Abfällen der Schlachthäuser und den Kadavern gefallener Tiere hergestellt. Die Materialien werden beim Passieren von in eisernen Zylindern befindlichen rotierenden Siebtrommeln mit gespanntem Dampf behandelt. Fett- und Leimbrüche tropfen ab und werden für sich abgezogen und weiter behandelt. Die zerkochten Fleisch- und Knochenteile werden durch Kugeln, die sich in der Trommel befinden, zerkleinert, in einem Trockenapparat getrocknet und zu „Fleischmehl" vermahlen. Die Verarbeitung bot früher große Schwierigkeiten wegen der starken Belästigung der Umgebung, und es durften Kadaververwertungsanlagen nur in weitabgelegenen, isolierten Gebieten angelegt werden. Die heutigen modernen Anlagen arbeiten vollständig geruchlos, die sich entwickelnden Dämpfe werden abgesaugt, kondensiert und durch Verbrennung unschädlich gemacht. Die Einrichtungen für solche Anlagen werden von VENULETH & ELLENBERGER, Darmstadt, und RUDOLF A. HARTMANN, Berlin, gebaut. Das Fleischmehl kommt als Kadaver- oder Tierkörpermehl mit etwa 7% N und 14% P_2O_5 in Deutschland in den Handel.

Wirkung und Anwendung. Hinsichtlich der Wirkung und Anwendung der Fisch- und Fleischmehle zu Düngungszwecken gilt das beim Knochenmehl Gesagte.

Analytisches. Auch beim Fisch- und Fleischmehl kommt für gewöhnlich nur eine Bestimmung der Gesamtphosphorsäure und des Gesamtstickstoffs in Frage. Nur in den seltensten Fällen wird es sich als notwendig erweisen, auch eine Fettbestimmung auszuführen. Größere Fettmengen beeinträchtigen nämlich die Wirkung eines Fleischmehls, da sich dieses dann schwerer im Boden umsetzt.

3. *Guano.*

Die Entstehung und die Natur des Guanos ist schon im ersten Kapitel behandelt worden. Außer in Peru wird Guano in größeren Mengen heute noch in Patagonien, auf den Falklandsinseln, den Kuria-Muria-Inseln, auf der Birdsinsel, in Saldanhabai, Ichaboe und an vielen anderen Orten gewonnen. Je nach dem Grade der Zersetzung und der Einwirkungsmöglichkeit von Wasser werden die leichtlöslichen Kali- und Stickstoffverbindungen mehr oder weniger ausgewaschen, so daß die Zusammensetzung der Guanosorten ziemlich verschieden ist. Sie können nicht oder nur ganz ausnahmsweise in rohem Zustande Verwendung finden und werden nach Art des Superphosphates mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Der aufgeschlossene Peruguano kommt in 2 Formen mit einem Nährstoffgehalt von 5 bzw. 7% N, 10% P_2O_5 und 2% K_2O in den Handel. Neben dem Peru-Guano wird in geringen Mengen noch der Fledermausguano gehandelt mit 2–3% P_2O_5, 9–12% N und 1,5–2% K_2O. Fledermausguano wird in Höhlen vielerorts gefunden, ist aber seiner geringen Düngewirkung wegen wenig begehrt. Guano wird, fein gemahlen, in rohem Zustande nur selten als Düngemittel verwendet. *L. Seidler.*

III. Stickstoffhaltige Düngemittel.

Von allen Elementen, die am Werden und Wachsen des Pflanzenkörpers beteiligt sind, ist der Stickstoff eines der wichtigsten. Für den Aufbau des Pflanzeneiweißes ist er von ausschlaggebender Bedeutung und durch keinen anderen Stoff zu ersetzen. Keiner der übrigen Pflanzennährstoffe beeinflußt in so starkem Maße Wachstum und Ertrag der Ernte.

Bekanntlich werden dem Boden durch jede Ernte große Mengen von Nährstoffen, insbesondere von Stickstoff, entzogen, wobei gerade die stickstoffreichsten Produkte, wie Korn, Milch, Fleisch u. dgl., für dauernd aus dem Kreislauf des landwirtschaftlichen Betriebes herausgenommen werden. Für diesen Entzug muß, umsomehr, als die meisten Kulturböden schon an sich nur ziemlich geringe Stickstoffvorräte bergen, Ersatz zugeführt werden, wenn ein Rückgang der Ernten vermieden werden soll. Hierbei darf natürlich auch die Ergänzung der anderen Hauptnährstoffe, insbesondere Kali und Phosphorsäure, nicht vernachlässigt werden, da ja die Ertragshöhe eines Bodens von dem im relativen Minimum vorhandenen

Nährstoff abhängig ist. Daneben muß, insbesondere auf kalkarmen Böden, für eine geregelte Kalkzufuhr gesorgt werden.

Die Erkenntnis, daß dem Stickstoff von allen Nährstoffen die größte Bedeutung zukommt, hat zu einer dauernden Steigerung des Verbrauchs und der Erzeugung stickstoffhaltiger Düngemittel geführt. Während bis kurz vor dem Kriege hauptsächlich nur zwei Stickstoffquellen[1] gegeben waren, die Chilesalpeterlager und die durch Entgasung der Kohle auf Ammonsulfat arbeitenden Kokereien, ist inzwischen in der Luft durch die neuzeitlichen Stickstoffbindungsverfahren eine weitere, unerschöpfliche Stickstoffquelle erschlossen worden. Dieser Umstand hatte nicht nur mengenmäßig eine außerordentliche Steigerung der Erzeugung, die zugleich mit einer wesentlichen Preissenkung verbunden war, im Gefolge, sondern auch die Zahl und Art der auf den Markt gebrachten Düngemittel hat ständig eine Vermehrung erfahren. Die folgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über die z. Z. hauptsächlich auf dem deutschen Markte vertretenen N-Dünger nach Art und Höhe ihrer Erzeugung.

Stickstofferzeugung im Jahre 1928 in Deutschland in t N; nach Schätzung[2].

	N im ganzen	N als Ammoniakstickstoff (NH_3)	N als Salpeterstickstoff (HNO_3)	N als Cyan-Amid-Stickstoff (CN_2H_2)
1. Schwefelsaures u. salzsaures Ammoniak	280 000	280 000	–	–
2. Leunasalpeter	104 000	80 000	24 000	–
3. Kalksalpeter	60 000	–	60 000	–
4. Kali-Ammonsalpeter	10 000	5 000	5 000	–
5. Harnstoff	5 000	–	–	5 000
6. Natronsalpeter	25 000	–	25 000	–
7. Nitrophoska I., II., III.	30 000	20 000	10 000	–
8. Kalkstickstoff	90 000	–	–	90 000
9. Kokereien	96 000	96 000	–	–
	700 000	481 000 69%	124 000 18%	95 000 13%

1. Ammoniaksalze.

a) Ammoniumsulfat. Von allen gegenwärtig im Handel befindlichen stickstoffhaltigen Düngemitteln ist an erster Stelle das schwefelsaure Ammoniak zu nennen, da es bezüglich der erzeugten und in der Landwirtschaft verwendeten Mengen alle anderen Stickstoffdünger überragt.

Von den verschiedenen Herstellungsmöglichkeiten (vgl. Bd. **I**, 440 ff.) kommen für die großtechnische Erzeugung dieses Düngesalzes hauptsächlich die verschiedenen Neutralisationsverfahren mittels Schwefelsäure in Betracht, die vorzugsweise in den Kokereien und Gasanstalten zur Ausübung gelangen, sowie die Gewinnung nach dem Gipsverfahren der *I. G.*, das in Oppau und Leuna in größtem Maßstabe ausgeführt wird. Nach beiden Verfahren wird ein Produkt erhalten, das nur geringe Verunreinigungen enthält und einen Stickstoffgehalt zwischen 20 und 21% aufweist. Die Produkte der Kokereien zeigen häufig eine gelbliche oder graue Tönung, während die synthetischen Produkte meist von rein weißer Farbe sind.

Das schwefelsaure Ammoniak ist das älteste auf künstlichem Wege dargestellte Stickstoffdüngemittel und bereits seit über 40 Jahren in stets steigendem Gebrauch der Landwirtschaft. Während z. B. im Jahre 1913 etwa 37% des Stickstoffverbrauchs der Welt durch schwefelsaures Ammoniak gedeckt wurden, stieg der

[1] Die Bindung des Stickstoffes der Luft durch stickstoffsammelnde Pflanzen (Leguminosen) zu Gründüngungszwecken, ebenso die Bakterienimpfung, wird unter Stickstoffbindung im Abschnitt Stickstoff behandelt.

[2] Niederschrift der 74. Sitzung über allgemeine Düngerangelegenheiten im preuß. Landw. Ministerium (10. Februar 1928).

Verbrauch im Durchschnitt der Jahre 1922—1926 bereits auf rund 50%, wobei sich gleichzeitig der Weltstickstoffverbrauch von 757000 *t* im Jahre 1913 auf 1250000 *t* Reinstickstoff im Jahre 1926 erhöhte. Auch für die nächsten Jahre ist mit einem weiter steigenden Verbrauch dieses Düngesalzes zu rechnen.

Seine Anwendung in der Landwirtschaft kann zu allen Kulturen erfolgen, wobei es insbesondere auch als Herbstdünger geeignet ist, da es den Stickstoff in der Ammoniakform enthält. Sowohl Ammoniaksalze wie Nitrate werden bei genügender Feuchtigkeit sofort im Boden gelöst; Ammoniakstickstoff wird indessen aus der wässerigen Lösung an gewisse Bestandteile des Bodens gebunden und dadurch, im Gegensatz zum Salpeterstickstoff, vor Auswaschung bewahrt. Durch die Tätigkeit bestimmter Bakterien kann das vom Boden festgehaltene Ammoniak nach und nach in Salpeter umgewandelt werden. Die Schnelligkeit dieser Umwandlung ist abhängig von der Bodenart und dem Kulturzustande des Bodens, insbesondere aber auch von Wärme- und Feuchtigkeitsverhältnissen, wie sie durch Witterung und Klima bedingt werden. Am schnellsten geht die Überführung des Ammoniakstickstoffs in Salpeterstickstoff in warmen, tätigen Böden mit genügend hohem Feuchtigkeitsgehalt vor sich. Die hierbei entstehenden Salpetermengen können von den Pflanzen restlos aufgenommen werden, da auf warmen, tätigen Böden die Entwicklung der Pflanzen und damit die Nährstoffaufnahme schnell erfolgt, so daß Stickstoffverluste hierbei nicht eintreten.

Die Bindung des Ammoniaks im Boden und seine allmähliche Umwandlung bringen es ferner mit sich, daß Stickstoff in dieser Form wesentlich langsamer und nachhaltiger wirkt als Salpeterstickstoff. Deshalb eignet sich die Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak unter anderem ganz besonders für niederschlagsreiche Gegenden und Pflanzen mit langer Wachstumsdauer.

Während früher allgemein angenommen wurde, daß die höhere Pflanze den Stickstoff nur in der Salpeterform aufnehmen könne, haben neuere Forschungen, insbesondere von PRJANISCHNIKOW (Ergebnisse der Biologie, 1926, I, 407 ff.) ergeben, daß die Stickstoffaufnahme auch in der Ammoniakform erfolgen kann; ebenso haben zahlreiche Versuche gezeigt, daß einige unserer wichtigsten Kulturpflanzen diese Form anderen Stickstofformen sogar vorziehen. Andere Kulturpflanzen allerdings entwickeln sich wieder günstiger bei Verwendung von Stickstoff in Salpeterform. Endlich gibt es auch Pflanzen, die sowohl Ammoniakstickstoff wie Salpeterstickstoff ungefähr gleich gut zu verwerten vermögen. So ergaben Versuche von WOHLTMANN, daß die Wirkung des Ammoniakstickstoffs bei Roggen und Weizen der Wirkung des Salpeterstickstoffs gleichzusetzen ist, daß bei Hafer und Kartoffeln jedoch Ammoniakstickstoff dem Salpeterstickstoff beträchtlich überlegen war.

Infolge des in seinem *Mol.* vorhandenen Schwefelsäurerestes ist schwefelsaures Ammoniak gemäß einer zuerst von ADOLF MAYER geprägten Ausdrucksweise als physiologisch saures Düngesalz zu bezeichnen. Die physiologische Reaktion der Düngesalze beruht in erster Linie auf ihrer Eigenschaft, daß sie als Salze aus einem sauer wirkenden Anion und einem basisch wirkenden Kation zusammengesetzt sind und daß die Pflanze eines dieser beiden Ionen entweder überhaupt nicht oder sehr viel langsamer als das andere aus dem Salz heraus aufnimmt. Das zurückbleibende Ion äußert nun je nach seiner chemischen Natur basische oder saure Eigenschaften, die natürlich nur in einem völlig neutralen, ungepufferten Medium zur vollen Auswirkung kommen können. Zieht man z. B. Haferpflanzen einerseits in einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak in destilliertem Wasser, andererseits in einer solchen von Natronsalpeter auf, wobei natürlich die anderen unentbehrlichen Pflanzennährstoffe in einer die Reaktion nicht beeinflussenden Weise anwesend sein müssen, so kann man im Laufe der Vegetationszeit bei dem Sulfat ein Ansteigen, bei dem Nitrat ein Sinken der Wasserstoffionenkonzentration der Nährlösung feststellen, die bei säureempfindlichen bzw. alkaliempfindlichen Pflanzen zu deutlichen Wachstums-

störungen führen kann. Im natürlichen Kulturboden jedoch, der stets mehr oder weniger Kalk und puffernd wirkende Kolloidstoffe (Humus u. s. w.) und Zeolithe enthält, führt die physiologische Reaktion der Düngesalze, die häufig auch schon durch gegensätzliche Einwirkung verschiedenartiger Düngemittel abgeschwächt wird, unter normalen Verhältnissen selten zu schädlichen Auswirkungen. Die Gefahr einer Versäuerung des Bodens bei Verwendung physiologisch-saurer Düngemittel ist nur dann gegeben, wenn dem Kalkzustande des Bodens keine Beachtung geschenkt wird, was allerdings in der Kriegs- und Nachkriegszeit leider vielfach der Fall war. Man kann annehmen, daß etwa im letzten Jahrzehnt nicht mehr Kalk in den Boden gebracht worden ist, als ungefähr dem Bedarf zweier Vorkriegsjahre entspricht. Die Folge hiervon ist, daß heute viele Böden der Kalkzufuhr bedürfen, wenn sie nicht sauer werden sollen. Ist der Boden infolge Kalkmangels sauer geworden, so ist damit ein großer, erst nach und nach heilbarer Schaden verbunden.

Eine zweite Ursache für die physiologisch-saure Reaktion einiger Ammonsalze ist darin zu erblicken, daß durch die Tätigkeit der nitrifizierenden Bakterien im Boden Ammoniak in Salpetersäure übergeführt wird, wodurch vorübergehend ebenfalls eine Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration eintreten kann.

Irrtümlich wird häufig das Sauerwerden des Bodens allein oder hauptsächlich der Verwendung physiologisch-saurer Düngemittel zur Last gelegt. Wäre diese Auffassung richtig, dann müßten diejenigen Gebiete, die am stärksten Kunstdünger verwenden und infolgedessen auch die größten Mengen physiologisch-saurer Düngemittel in den Acker bringen, am stärksten unter Bodensäure leiden. Tatsächlich ist aber das Gegenteil der Fall. Diejenigen Gebiete, die am wenigsten künstliche Düngemittel verwenden, leiden häufiger unter Bodensäure als die Gebiete mit starker Düngeranwendung. Schließlich verdient noch hervorgehoben zu werden, daß auch Böden, die überhaupt keine Düngung erhalten, früher oder später sauer werden, weil beträchtliche Kalkmengen, die bis zu 500 *kg* Kalk pro 1 *ha* und Jahr betragen können, dem Boden allein durch Auswaschung verlorengehen.

Natriumammoniumsulfat. Diese während des Krieges durch Bindung von NH_3 an $NaHSO_4$ hergestellte und ebenfalls als Düngemittel in den Verkehr gebrachte Doppelverbindung hat jetzt keinerlei Bedeutung mehr.

b) Ammoniumchlorid. Ein weiteres Düngemittel, das den Stickstoff in Ammoniakform enthält, ist das salzsaure Ammoniak. Über seine Herstellung vgl. Bd. **I**, 429 ff. Es ist ein leicht gelblich gefärbtes Salz, das einen Stickstoffgehalt von etwa 24% aufweist. In die Landwirtschaft hat es nicht in gleichem Umfange wie das schwefelsaure Salz Eingang finden können, obwohl sich bei diesem Salz im deutschen Verkauf die Stickstoffeinheit etwas billiger stellt als bei jenem und obwohl es hinsichtlich seiner Anwendungsmöglichkeiten jenem sehr nahesteht. Lediglich bei einigen chlorempfindlichen Pflanzen, hauptsächlich bei Tabak, ist von seiner Verwendung wegen seines beträchtlichen Chlorgehaltes abzuraten. Im übrigen verhält es sich hinsichtlich seiner düngetechnischen Eigenschaften ganz analog dem schwefelsauren Salz. Vielfach wird es auch an dessen Stelle zur Herstellung von Mischdüngern nach Art des Ammoniaksuperphosphates herangezogen. Da es ebenfalls ein physiologisch sauer wirkendes Salz ist, muß auch bei seiner Verwendung dem Kalkzustande des Bodens Beachtung geschenkt werden. Kalkarme Böden sind durch Kalkzufuhr in einen für die gedeihliche Entwicklung der Pflanzen richtigen Zustand zu bringen, dann werden bei Anwendung von salzsaurem Ammoniak stets gute Wirkungen erzielt. Das neuerdings von der DEUTSCHEN AMMONIAK-VERKAUFSVEREINIGUNG in den Verkehr gebrachte Kalkammon DAVV wird durch Vermischen von Chlorammonium mit kohlensaurem Kalk hergestellt (Gehalt 17% *N* und etwa 30% $CaCO_3$). Durch seinen Kalkgehalt vermag es den Kalkzustand des Bodens günstig zu beeinflußen. Es wird gewonnen aus den bei der SOLVAY-Soda anfallenden Salmiaklaugen und dem bei der Kaustifizierung von Soda entstehenden $CaCO_3$.

c) Ammonbicarbonat (Herstellung vgl. Bd. I, 427). Die seit einer Reihe von Jahren immer wieder unternommenen Versuche, durch Bindung von Ammoniak an Kohlensäure, vorzugsweise in der Form von Ammonbicarbonat, zu einem praktisch völlig befriedigenden Stickstoffdüngemittel zu gelangen, haben bisher trotz zahlreicher Patente, die sich mit der Haltbarmachung dieses Produkts befassen (CHEM. FABRIK BRUCK, *D. R. P.* 289 300; *BASF, D. R. P.* 301 674, 310 055, 310 056, 336 100; *Verein, D. R. P.* 313 827; WELTER und WEINDEL, *D. R. P.* 425 335 u. a.), noch zu keinem vollen Erfolge geführt. Theoretisch würde ein derartiges, lediglich Ammoniak und Kohlensäure enthaltendes Salz durch die Abwesenheit jeglicher ungünstig oder als Ballast wirkender Stoffe ein hervorragend geeignetes Düngemittel darstellen; die zahlreichen praktischen Düngeversuche haben indessen ergeben, daß bei den bisherigen Produkten die Sicherheit der Stickstoffwirkung noch nicht in solchem Umfange gewährleistet war, wie dies von dem landwirtschaftlichen Verbraucher gefordert wird. Auch der Vorschlag auf Zumischung sauer wirkender Düngemittel, hauptsächlich Superphosphat, hat bisher keine praktische Anwendung gefunden (*BASF, D. R. P.* 332 114, 333 671, 351 130).

d) Ammonphosphat (Herstellung, Bd. I, S. 439). Während im Auslande, besonders in Nordamerika, vielfach auch einbasisches Ammoniumphosphat allein oder im Gemenge mit dem zweibasischen Salz gewonnen wird (Ammophos[1]), sind die Herstellungsverfahren in Deutschland hauptsächlich auf die Gewinnung von Diammonphosphat gerichtet und beruhen im allgemeinen auf der Neutralisation von durch chemischen Aufschluß von Rohphosphaten oder elektrothermisch gewonnener H_3PO_4 mittels NH_3. Nach einem neueren Verfahren der *I. G.* (*D. R. P.* 433 742) kann die Gewinnung von Ammonphosphat bei der thermischen Phosphorsäuredarstellung (thermische Reduktion von Phosphaten zu P und Oxydation des P) auch in der Weise erfolgen, daß aus phosphorpentoxydhaltigen Dämpfen das Pentoxyd durch Absorption mittels Ammoniumphosphatlösungen unter Zusatz von NH_3 direkt als Ammonsalz gewonnen wird. Da Ammonphosphat seiner chemischen Zusammensetzung gemäß gleichzeitig Phosphorsäure und Stickstoff enthält, jedoch in einem für die Pflanzenernährung meist nicht zweckentsprechenden Verhältnis (Diammonphosphat enthält etwa 53,4% P_2O_5 und 21% N, Monoammonphosphat etwa 60% P_2O_5 und 12% N), das indessen durch Zumischen anderer Düngemittel leicht korrigiert werden kann, wird es in Deutschland vorzugsweise zur Herstellung von Mischdüngern herangezogen. Insbesondere wird es durch Zumischung von Ammonsulfat auf einen Stickstoff-Phosphorsäure-Dünger verarbeitet, der unter der Bezeichnung „Leunaphos" mit 20% N und 21% P_2O_5 in erster Linie zur Verwendung auf kalireichen Böden, vorwiegend im Auslande, in den Handel gebracht wird. Bezüglich weiterer ammonphosphathaltiger Mischdünger vgl. S. 75.

2. Nitrate.

a) Natronsalpeter. Von den Stickstoffdüngemitteln, die den Stickstoff in der Nitratform enthalten, kommt in erster Linie dem Natriumnitrat Bedeutung zu, das früher ausschließlich aus dem chilenischen Naturprodukt gewonnen wurde, während seit dem Kriege auch ein gewisser Anteil dieses Salzes auf synthetischem Wege hergestellt wird (vgl. Natriumverbindungen). Die stetig steigende Erzeugung der synthetischen Stickstoffverbindungen in ihrer Gesamtheit hat indessen der Vormachtstellung, die der Chilesalpeter vor dem Kriege auf dem Stickstoffmarkt besaß, ein Ende bereitet, wie sich dies in nachstehenden Zahlen deutlich widerspiegelt.

[1] Es wird in 2 Sorten hergestellt und enthält: I 61,1% $NH_4H_2PO_4$, 11,3% $(NH_4)_2HPO_4$, 3,7% $(NH_4)_2SO_4$, 2,5% $Ca_3(PO_4)_2$. – II 29,9% $NH_4H_2PO_4$, 5,8% $(NH_4)_2HPO_4$, 57,3% $(NH_4)_2SO_4$, 0,5% $Ca_3(PO_4)_2$. Beide Sorten enthalten ferner noch $(Al, Fe)PO_4$, $CaSO_4$, Sand u. s. w.

Welt-Stickstoffverbrauch in 1000 *t N*.
(Zentralblatt für die Kunstdüngerindustrie 1927, Nr. 16; Frankfurter Zeitung 1927, Nr. 634.)

	1913	1924/25	1925/26	1926/27
Synthetische Düngemittel	54	450	583	734
N aus Steinkohlendestillation	285	275	300	310
Chilesalpeter	431	363	323	271
Gesamtverbrauch	770	1088	1206	1315

Wenn auch neuerdings durch Maßnahmen der chilenischen Regierung, durch weitgehende Rationalisierungsbestrebungen auf den Salpeterwerken und durch Umgestaltung der Verkaufsorganisation in Verbindung mit hierdurch ermöglichten Preissenkungen der Absatz an Chilesalpeter wieder etwas steigende Tendenz zeigt, so ist doch diese Steigerung nur eine absolute, während die immer noch in fast allen ihren Formen wesentlich billigeren synthetischen Produkte auch eine relative gegenüber dem Chilesalpeter zu verzeichnen haben. Auf dem deutschen Markte ist die Einfuhr von Chilesalpeter, nachdem sie vorübergehend fast vollkommen zum Stillstand gekommen war, von etwa 800 000 *t* im Jahre 1913 auf etwa 50 000 *t* im Jahre 1927/28 zurückgegangen, eine Tatsache, deren volkswirtschaftliche Bedeutung umso höher einzuschätzen ist, als gleichzeitig mit dieser starken Drosselung der Einfuhr eine starke Stickstoffausfuhr im Werte von über 200 Million. RM. verbunden war. Wenn man hierbei noch berücksichtigt, daß die erheblich gestiegene Anwendung inländischen Stickstoffs eine Getreideeinfuhr im Werte von etwa einer halben Milliarde Reichsmark überflüssig macht, so kann man nach Bueb (*Chem.-Ztg.* **1926**, 999) die durch das Aufblühen der deutschen *N*-Industrie erzielte Verbesserung unserer Handelsbilanz auf annähernd eine Milliarde Reichsmark veranschlagen.

Das chilenische Produkt enthält im Gegensatz zu den reineren synthetischen gewisse Verunreinigungen, wie Perchlorate, Jodate und Perjodate, die zum Teil, wenn ihr Gehalt einen gewissen Betrag überschreitet, als Pflanzengifte wirken. Die Reinigungsverfahren sind daher darauf abgestellt, bestimmte obere Grenzwerte, namentlich an Perchlorat, nicht zu überschreiten. Neuerdings wird in der Werbetätigkeit auch der Standpunkt vertreten, daß einige dieser Verunreinigungen, hauptsächlich die jodhaltigen, eine besonders günstige Wirksamkeit dieses Stickstoffdüngers begründeten, eine Behauptung, für die bisher weder wissenschaftliche noch praktisch zwingende Beweise erbracht werden konnten. Hinsichtlich der Düngewirkung können vielmehr Chilesalpeter und synthetischer Natronsalpeter vollkommen gleichgestellt werden. Chilesalpeter kommt mit einem durchschnittlichen Gehalt von 15,5% *N* in den Handel, während das synthetische Erzeugnis mit 16% *N* geliefert wird.

Was die landwirtschaftliche Anwendung des Natronsalpeters betrifft, so gilt für ihn wie für alle Salpeterarten, daß sie sich durch eine besonders rasche Wirkung auszeichnen. Daher eignen sie sich in erster Linie zur Frühjahrskopfdüngung der Wintersaaten, ferner in allen Fällen, wo es sich darum handelt, etwa durch Witterungsungunst oder sonstige Schäden geschwächte Pflanzen noch in einer vorgeschrittenen Wachstumsperiode zu fördern. Auch bevorzugen gewisse Pflanzen, namentlich Zuckerrüben, eine Stickstoffdüngung in der Salpeterform.

b) Kalksalpeter. Der Kalksalpeter (über seine Herstellung vgl. Bd. **III**, 47), das älteste synthetische Stickstoffdüngemittel, wurde etwa bis zum Jahre 1925 ausschließlich nach dem Lichtbogenverfahren in Norwegen hergestellt und als Norgesalpeter auf den Markt gebracht. Seit dieser Zeit hat die *I. G.* ebenfalls die Erzeugung dieses Düngemittels nach eigenem Verfahren aufgenommen, wodurch der Verbrauch dieses *N*-Düngers eine sehr erhebliche Steigerung erfahren konnte. Während der Norgesalpeter in Gestalt eines schiefergrauen Materials von ganz unregelmäßiger Form und Körnung in den Handel kommt, ist der deutsche Kalksalpeter ein weißes,

grießartiges Salz mit einem Gehalt von etwa 15,5% Stickstoff und 28% Kalk. Da bei der Herstellung nach dem Verfahren der *I. G.* (*D. R. P.* 429477) etwas Ammonnitrat zugesetzt wird (etwa 5%), ist ein geringer Bruchteil des Stickstoffs in Ammoniakform enthalten. Die hygroskopischen Eigenschaften dieses Salpeters, die durch die besondere Art des Herstellungsverfahrens zwar erheblich gemildert, aber nicht völlig behoben werden konnten, bedingen, daß er nicht offen, sondern nur in Spezialpackungen versandt und gelagert werden kann; aus dem gleichen Grunde eignet er sich nicht zu Mischdüngern; in jeder anderen Hinsicht kann er dem Natronsalpeter bezüglich seiner Verwendbarkeit als Düngemittel völlig gleichgestellt werden. Sein Kalkgehalt bietet außerdem in vielen Fällen noch einen Vorteil gegenüber dem Natrongehalt dieser Salpeterart, da er den Boden nicht wie dieser verkrustet, sondern umgekehrt lockert. In Frankreich wird er von der SOC. DES ENGRAIS AZOTÉS seit kurzem unter der Bezeichnung le Gaulois auf den Markt gebracht.

Einige Verfahren, den Kalksalpeter zwecks Gewinnung eines haltbaren Düngemittels mit Alkalisulfaten (SCHREIBER und RATHKE, *D. R. P.* 203085; *M. L. B.*, *D. R. P.* 397937) oder Ammonsulfat bzw. Ammonphosphat (*BASF*, *D. R. P.* 421331) oder auch mit Alkaliphosphaten (QUADE, *D. R. P.* 392952) umzusetzen, haben bisher keine großtechnische Anwendung gefunden, ebensowenig ein Vorschlag von STUTZER (*D. R. P.* 252164), Kalksalpeter bei Schmelztemperatur mit Kalkstickstoff zu versetzen. Auch die Erzeugung eines Calciumnitrit-Nitrat-Gemenges nach einem Verfahren der *BASF* (*D. R. P.* 229163) hat praktisch keine Bedeutung erlangt.

c) Kalisalpeter (Herstellung s. Kaliumverbindungen). Kalisalpeter gelangt bisher fast nur als Bestandteil verschiedener zusammengesetzter Düngemittel auf den Düngermarkt (vgl. S. 74). Ähnlich wie Diammonphosphat ist auch diesem Salz ein Nährstoffverhältnis (etwa 14% N gegenüber 46% K_2O) eigen, das seine Verwendung als Stickstoffdünger in manchen Fällen nicht rationell erscheinen läßt. Aus diesem Grunde wurde Kalisalpeter in erster Linie als Bestandteil von Düngermischungen herangezogen. Neuerdings stellt auch die KALI-INDUSTRIE A.-G., Kassel, dieses Salz mit einem Gehalt von ungefähr 13% N und 44% K_2O zu Düngezwecken her. Eine geringfügige Menge wird als natürlicher Bengalsalpeter in Indien gewonnen.

3. Kalkstickstoff (Herstellung vgl. Bd. III, 1).

Kalkstickstoff, früher auch einige Zeit unter der Bezeichnung Stickstoffkalk im Handel, ist nach den Verfahren von FRANK-CARO und POLZENIUS in Deutschland besonders von den Bayerischen Stickstoffwerken hergestelltes Calciumcyanamid mit einem Gehalt von 18–22% Stickstoff und 60–70% Kalk. Er ist ein grauschwarzes, staubfeines Pulver, dem zur Verhinderung des Stäubens jetzt meistens etwas Öl zugesetzt wird. Kalkstickstoff enthält den Stickstoff in der verhältnismäßig langsam wirkenden Cyanamidform und kommt deshalb in erster Linie für die Düngung von Wintersaaten im Spätherbst oder Winter, für Wiesen und Weiden im Winter und für Sommersaaten im zeitigen Frühjahr einige Zeit vor der Aussaat in Frage. Er eignet sich ferner zur Bekämpfung von Hederich und sonstigen Unkräutern auf dem Felde, auch zur Vertilgung von Ackerschnecken. Bei längerer Lagerung unter Zutritt von Feuchtigkeit ist die Gefahr gegeben, daß sich ein Teil des Cyanamids zu Dicyandiamid umsetzt, das unter Umständen stark schädigend auf die Pflanzen wirken kann. Im normalen tätigen Ackerboden kommt es im allgemeinen nicht zur Bildung dieses schädlichen Stoffes, sondern hier setzt sich Kalkstickstoff über Harnstoff zu Ammoncarbonat um. Es empfiehlt sich indessen, dieses Düngemittel nicht unmittelbar zur Saat, sondern zweckmäßig 8–14 Tage zuvor in den Boden zu bringen. Durch seinen Gehalt an freiem Kalk wirkt Kalkstickstoff auch etwas ätzend, worauf beim Ausstreuen geachtet werden soll.

Sein relativ billiger Preis hat diesem Dünger, obwohl die Beseitigung des Stäubens beim Ausstreuen trotz zahlreicher Verbesserungsvorschläge noch keine restlos befriedigende Lösung gefunden hat, einen erheblichen Absatz gesichert, der für Deutschland für das Düngejahr 1927/28 auf etwa 90000 *t* *N* beziffert werden kann. Die Welterzeugung dieses Düngers wird für den gleichen Zeitraum mit 200000 *t* Reinstickstoff angenommen. Ein Teil des Produkts wird nach verschiedenen Verfahren, hauptsächlich auf Ammoniumsalze und Harnstoff, weiterverarbeitet. Durch Behandlung mit Phosphorsäure oder nachträgliche Einführung von Phosphaten in die saure Lösung werden *N* und P_2O_5 gleichzeitig enthaltende Mischdünger erzeugt (z. B. „Phosphazote" der SOC. DES PRODUITS AZOTÉS, Martigny, *Schw. P.* 97213).

4. Harnstoff.

Der höchstprozentige Stickstoffdünger, der sich auf dem Markte befindet, ist Harnstoff mit 46% Stickstoff. Über seine verschiedenen Herstellungsverfahren s. Harnstoff.

Im Auslande wird Harnstoff hauptsächlich durch Behandlung von Calciumcyanamid (Kalkstickstoff) mittels verdünnter Säuren gewonnen, in Deutschland dagegen vorwiegend nach dem Verfahren der *I. G.* durch Druckvereinigung von NH_3 und CO_2 hergestellt. Während er früher in Form sehr feiner, nadelförmiger Krystalle gewonnen wurde, wird jetzt durch ein Spritzverfahren (*D. R. P.* 455587) ein grießartiges Produkt von guter Streufähigkeit erzielt. Durch ein zuvor eingeschaltetes Reinigungsverfahren (durch Behandeln der *konz.* Harnstofflösung mit Oxydationsmitteln in Gegenwart von Ammoniak nach *D. R. P.* 434401) wird ein sehr reines Erzeugnis von weißer Farbe erhalten. Im Handel wird die Einheit Stickstoff zum gleichen Preise berechnet wie bei schwefelsaurem Ammoniak. 100 *kg* Harnstoff entsprechen hinsichtlich ihres *N*-Gehaltes etwa 300 *kg* Salpeter oder 225 *kg* schwefelsaurem Ammoniak, doch nehmen infolge seines geringeren Schüttgewichtes 60 *kg* Harnstoff den Raum von etwa 100 *kg* Ammonsulfat ein, was beim Ausstreuen dieses hochwertigen Düngers die gleichmäßige Verteilung erleichtert. Dieses Düngemittel, das den Stickstoff in der Amidform enthält und keinerlei Nebenbestandteile aufzuweisen hat, zerfällt im Boden unter der biologischen Einwirkung der Kleinlebewesen wieder in seine Komponenten Ammoniak und Kohlensäure, u. zw. desto schneller, je tätiger und bakterienreicher der Boden ist, weshalb er die beste Wirkung auf solchen Böden zeigt, die sich in guter Kultur befinden. Besonders eignet sich Harnstoff auch zur Düngung von Wiesen und Weiden. Bei Feldgemüse, Tabak, Reben und Hopfen erhöht Harnstoff nicht nur den Ertrag, sondern verbessert vielfach auch die Qualität des Erntegutes. Auf Grund seines hohen *N*-Gehaltes eignet sich Harnstoff auch besonders zur Herstellung hochwertiger Mischdünger (vgl. S. 77).

Auch Harnstoffsalze, Additionsverbindungen des Harnstoffes mit Säuren, sind als Düngemittel in Vorschlag gebracht worden, so Harnstoffphosphat durch das *D. R. P.* 286491 (*BASF*). Harnstoffnitrat ($CO[NH_2]_2 \cdot HNO_3$) kann, da es sehr leicht wieder die Salpetersäure abspaltet, Ätzwirkungen hervorrufen und ist aus diesem Grunde als Düngemittel nur bei gleichzeitiger Anwendung neutralisierend wirkender Stoffe geeignet (*D. R. P.* 308441 der A.-G. FÜR STICKSTOFFDÜNGER, Knapsack).

Erwähnt sei auch, daß der an sich sehr leicht lösliche Harnstoff durch die bekannten Kondensationsmethoden mit Formaldehyd, z. B. nach *D. R. P.* 97164 (GOLDSCHMIDT), *D. R. P.* 392183 (JOHN) und *D. R. P.* 409847 (*BASF*) auch in eine schwer lösliche Form gebracht werden kann und daß derartige Harnstoffkondensationsprodukte, deren Herstellung in diesem Fall auch noch in Gegenwart von anderen Düngestoffen vorgenommen werden kann, gemäß *D. R. P.* 431585 (*BASF*) ebenfalls Verwendung als langsam wirkende Düngemittel finden können.

5. Zusammengesetzte N-Düngemittel.
(Stickstoffdünger mit mehreren N-Formen bzw. mehreren Pflanzennährstoffen.)

a) Harnstoffkalksalpeter. Durch Vereinigung von Harnstoff mit Kalksalpeter im Molekularverhältnis 4:1 entsteht das Doppelsalz Harnstoffkalksalpeter, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,CO(NH_2)_2$, das ebenfalls als Düngemittel hergestellt wird. Da die einfachste Darstellung dieser Doppelverbindung durch Krystallisation aus Lösungen (*BASF, D. R. P.* 295 548) gewisse technische Nachteile hat (z. B. Harnstoffverluste durch Verseifung beim Eindampfen der Mutterlaugen), wird nach einem neueren Verfahren der *BASF* (*D. R. P.* 423 958) seine Erzeugung in der Weise vorgenommen, daß man einer *konz.* Kalksalpeterlösung etwa solche Mengen Harnstoff zusetzt, daß Bildung des Doppelsalzes eintreten kann, worauf die erhaltene Mischung mechanisch verspritzt wird. Nach *D. R. P.* 431 766 kann hierbei die zugesetzte Harnstoffmenge bis zu etwa dem Molekülverhältnis 1:1 herabgesetzt werden. Die Herstellung solcher Gemische macht es möglich, das Verhältnis von Amid- zu Nitrat-Stickstoff den jeweiligen landwirtschaftlichen Verwendungszwecken besser anpassen zu können. Ein gegenwärtig im Verkehr befindliches Erzeugnis wird auf einen Gehalt von 34,3% Stickstoff eingestellt. Seine Verwendung als Dünger erfolgt im übrigen nach ähnlichen Gesichtspunkten wie die des Harnstoffs.

b) Ammoniumnitrat; Kalk-Ammonnitrat. Bekanntlich läßt sich Ammonnitrat infolge seiner hygroskopischen und explosiven Eigenschaften als Düngemittel nicht ohne weiteres verwenden, was vom Standpunkt des Agrikulturchemikers zu bedauern ist, da es seiner chemischen Zusammensetzung nach als ein hochprozentiges (35% N) Stickstoffsalz ohne Fremdbestandteile, das den Stickstoff zur Hälfte in der raschwirkenden Salpeterform, zur Hälfte in der langsam und stetig wirkenden Form des Ammoniaks enthält, für die Zwecke der Düngung besonders geeignet erscheint. Man war daher schon bald, nachdem die Luftstickstoffindustrie Mittel und Wege gewiesen hatte, Ammoniak wie Salpetersäure synthetisch zu erzeugen, bemüht, das Ammoniaksalz der Salpetersäure Düngungszwecken dadurch dienstbar zu machen, daß man durch Zumischung anderer Stoffe oder durch Umsetzen mit solchen seine explosiven Eigenschaften beseitigte und seine Hygroskopizität möglichst weitgehend herabsetzte.

In diesen Rahmen gehört die während des Krieges vorübergehend zur Anwendung gelangte Maßnahme, Ammonnitrat mit Gips zu versetzen (Gipsammonsalpeter), ferner ein Verfahren der *BASF* (*D. R. P.* 336 876), Ammonnitrat durch Zumischen des bei der Ammonsulfatfabrikation nach dem Gipsverfahren abfallenden Calciumcarbonatschlamms (Bd. **I**, 452) haltbar zu machen, sowie ein solches (*D. R. P.* 380 242), als Zusatzmittel gefälltes Tricalciumphosphat zu verwenden. Durch *E. P.* 129 974 wurde fernerhin der NORSK-HYDRO die Zumischung von Rohphosphaten, durch *E. P.* 151 024 PARTINGTON und PARKER die Zumischung von Knochenmehl zu Ammonnitrat geschützt. Das Verfahren, Ammonnitrat mit kohlensaurem Kalk zu versetzen, hat in jüngster Zeit infolge der besonderen Wichtigkeit, die man jetzt wiederum der Versorgung des Bodens mit Kalk beimißt, erneute Bedeutung gewonnen, und seitens der *I. G.* ist die Herstellung eines Kalkammonsalpeters mit etwa 20,5% N und etwa 40% kohlensaurem Kalk aufgenommen. Auch in England wird seit kurzem unter der Bezeichnung Nitro-Kalk ein durch Mischung von Ammonnitrat mit Kalk in Pulverform von der SYNTHETIC AMMONIA AND NITRATES LTD. (Billingham) hergestellter Dünger mit 10% bzw. 15% N-Gehalt in einer Spezialpackung in den Handel gebracht.

c) Leunasalpeter (Ammonsulfatsalpeter). Ein anderer Weg, durch den große Mengen Ammonnitrat in eine düngetechnisch gut brauchbare Form überführt werden, wurde mit der Erzeugung von Leunasalpeter beschritten, einem Salz, das in den Werken der *I. G.* in großem Umfange zur Darstellung gelangt.

Nach *D. R. P.* 355 037 erfolgt seine Herstellung in der Weise, daß man festes Ammonnitrat mit festem Ammonsulfat in Gegenwart von wenig Wasser mischt, wobei unter Umständen noch nach *D. R. P.* 365 692 gearbeitet werden kann, einem Verfahren, nach dem durch Zufügung geringer Mengen bestimmter *Mg*-Salze das Zusammenbacken von Düngesalzen allgemein verhindert werden kann. Neuerdings befaßt sich auch die nach dem Stickstoffbindungsverfahren der ZECHE MONT-CENIS arbeitende GASVERARBEITUNGS-GES. M. B. H. mit der Herstellung eines ähnlichen Produktes, das unter der Bezeichnung Montansalpeter auf den Markt kommt.

Leunasalpeter besteht zum wesentlichen Teil aus dem Doppelsalz Ammonsulfat-Ammonnitrat, $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2\,NH_4NO_3$. Bei der technischen Gewinnung wird etwas überschüssiges Ammonsulfat angewandt, wodurch in dem Endprodukt mit rund 26% *N* etwa drei Viertel des Stickstoffs in Ammoniakform und ein Viertel in Salpeterform vorhanden sind. Durch Untersuchungen von JÄNECKE (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **160**, 171) ist die Existenz des vorgenannten Doppelsalzes einwandfrei nachgewiesen. Freies Ammonnitrat ist in keinem Fall vorhanden.

Die besondere Düngewirkung des Leunasalpeters beruht darauf, daß er der jungen Pflanze durch seinen Salpetergehalt einen Teil sofort aufnahmefähigen Stickstoff zur Verfügung stellt, während durch das langsamer wirkende Ammoniak der wachsenden Pflanze eine Stickstoffquelle von nachhaltiger Wirkung geboten wird. Daher ist Leunasalpeter sowohl als Krumendünger zur Sommerung wie auch zur Kopfdüngung des Wintergetreides im Frühjahr wohl geeignet. Die gleichzeitige Anwesenheit der beiden *N*-Formen verbürgt außerdem eine größere Sicherheit der Düngewirkung, insbesondere bei solchen, nicht vorherzusehenden Witterungsverhältnissen, bei denen die Wirkung einer einzelnen *N*-Form gefährdet erscheint (große Trockenheit bei Ammoniak, starke Niederschläge bei Salpeter), sodaß mit der Verwendung derartig zusammengesetzter Düngemittel eine wesentliche Verminderung des Risikos der Düngekosten verbunden ist.

d) Kaliammonsalpeter (Natrammonsalpeter). Große praktische Bedeutung haben auch die Verfahren zur Umsetzung des Ammonnitrats mit Alkalisalzen, in erster Linie mit Kaliumchlorid gewonnen. Die Arbeitsweisen der verschiedenen *I.-G.*-Patente, denen der mehr oder weniger vollständige Umsatz des Ammonsalpeters etwa nach der Gleichung $NH_4NO_3 + KCl = NH_4Cl + KNO_3$ gemeinsam ist, unterscheiden sich in der Hauptsache dadurch, daß je nachdem eine der beiden Komponenten oder beide in Lösung oder in festem Zustande mit wechselndem Wassergehalt oder auch als Schmelze zur Umsetzung gelangen, wobei gegebenenfalls auch noch weitere Düngestoffe zugefügt werden können. Nach *D. R. P.* 309 668 wird eine gemeinsame Lösung von NH_4NO_3 und KCl eingedampft (in ähnlicher Weise verfährt man nach *D. R. P.* 306 334 und 310 601, wonach nur zuvor ein Teil KNO_3 aus der Lösung ausgeschieden wird). Nach *D. R. P.* 350 630 werden die festen Salze in Gegenwart von wenig Wasser gemischt, wobei nach *D. R. P.* 354 956 statt KCl auch K_2SO_4 mitverwendet werden kann. Nach *D. R. P.* 362 990 kann das Mischen der Komponenten auch in Abwesenheit von Wasser vorgenommen werden, und nach *D. R. P.* 372 065 und 375 375 werden in Ammonnitratschmelzen erhitzte bzw. kalte Salze eingetragen. *D. R. P.* 381 715 arbeitet in der Weise, daß starke Ammonnitratlösung zunächst mit einem Teil der äquivalenten KCl-Menge verspritzt wird, während der Rest KCl nachträglich zugefügt wird.

Geringere praktische Bedeutung haben die Verfahren erlangt, die an Stelle von Kalisalzen die entsprechenden Natriumverbindungen zur Umsetzung mit Ammonnitrat heranziehen wollen (*D. R. P.* 365 691, 405 387, 412 972). Ein derartiges Produkt, das unter der Handelsbezeichnung Natrammonsalpeter einige Zeit im Verkehr war, wird z. Z. nicht mehr hergestellt. Ein Vorschlag von QUADE

(*D. R. P.* 404 622), Ammonsalpeter mit Alkaliphosphaten umzusetzen, hat technisch keine Auswertung gefunden.

Hinsichtlich ihrer Verwendung zu Düngezwecken bieten alle auf der Basis des Ammonsalpeters aufgebauten Düngemittel den schon beim Leunasalpeter hervorgehobenen Vorteil, daß sie den Stickstoff gleichzeitig in einer rasch und einer allmählich wirkenden Form enthalten, wobei der Nitratstickstoff, der in den reinen Nitraten einen höheren Preis hat, nur zum Werte des Ammoniakstickstoffs in Rechnung gestellt wird. Da Kaliammonsalpeter neben 16% *N* noch etwa 28% K_2O enthält, macht er im allgemeinen eine gesonderte Kalidüngung entbehrlich. Er wird gern zur Wiesen-, Kartoffel- und Rübendüngung herangezogen, da Wiesen- und Hackfrüchte meistens besonders kalibedürftig sind. Seit der Einführung von Nitrophoska (s. d.), das gewissermaßen einen durch Zufügung von Phosphorsäure verbesserten Kaliammonsalpeter darstellt, hat dieser selbst wesentlich an Bedeutung verloren.

Ganz andersartige Wege zur Herstellung eines Stickstoffdüngers mit mehreren *N*-Formen eröffnet ein Verfahren von SIEMENS & HALSKE (*E. P.* 245 768), wonach Phosgen mit Ammoniaklösung behandelt und hierbei ein Gemisch von Harnstoff und Ammonchlorid allein oder zusammen mit organischen *N*-Verbindungen erhalten werden soll.

e) Nitrophoska. Düngemittel mit drei Pflanzennährstoffen, die außerdem den Stickstoff in zwei Formen enthalten, werden neuerdings von der *I. G.* unter der Bezeichnung Nitrophoska *I. G.* I, II u. s. w. in den Handel gebracht. Die einzelnen Abarten unterscheiden sich lediglich durch das Nährstoffverhältnis zwischen *N*, P_2O_5 und K_2O, das gestaffelt ist, um verschiedenartigen Kulturbedingungen genügen zu können.

Für die Herstellung dieser neuartigen Düngemittel und bei der Zusammenstellung der verschiedenen Nährstoffverhältnisse war der Gedanke leitend, daß in den meisten Fällen eine volle Düngewirkung mit einem Nährstoff nur dann erreicht wird, wenn auch die anderen Nährstoffe, die nur selten in genügender Menge im Boden vorhanden sind, durch eine gleichzeitige Beidüngung im richtigen Mengenverhältnis in den Boden gebracht werden. In erster Linie muß darauf geachtet werden, daß der Stickstoff als wirksamster, aber zugleich auch teuerster der 3 Kernnährstoffe zur vollen Auswirkung gelangt. Dies kann nur erreicht werden, wenn der Pflanze neben dem Stickstoff gleichzeitig genügende Mengen Phosphorsäure und Kali in leicht aufnehmbarer Form zur Verfügung stehen. Diesem Erfordernis trägt am besten ein Düngemittel Rechnung, das die 3 Nährstoffe, Stickstoff, Phosphorsäure und Kali, in geeignetem Verhältnis und entsprechender Zusammensetzung in möglichst inniger Bindung in sich vereinigt. Aus diesem Gedankengang heraus hat man für diese neuartigen Mischdünger, entsprechend dem im Ausland gebräuchlichen Ausdruck complete fertilizer, die Bezeichnung Volldünger gewählt.

Bei der Herstellung sämtlicher Nitrophoskaarten wird vom Ammonnitrat ausgegangen, in das durch Umsetzung mit Kaliumchlorid nach Art des Kaliammonsalpeters unter gleichzeitiger Zugabe von Diammonphosphat Kali und Phosphorsäure eingeführt werden. Hierbei wird nach einem von der *I. G.* zum Patent angemeldeten Verfahren in der Weise gearbeitet, daß man das Ammonnitrat zum Schmelzen erhitzt bzw. direkt von einer derartigen Schmelze ausgeht, die anderen Salze zufügt, das breiige Gemisch gut durchrührt, in Kühltrommeln abkühlt und schließlich vermahlt. Da die Erzeugung von Nitrophoska also nicht auf einem einfachen Mischprozeß beruht, sondern eine chemische Umsetzung dabei stattfindet, wird eine besonders innige Mischung der einzelnen Bestandteile bewirkt. In der Tat lassen sich im mikroskopischen Bilde von Nitrophoska meist nur dichte Aggregate erkennen; denn die einzelnen Bestandteile sind so innig miteinander verwachsen und

verkittet, daß man sie erst nach Zertrümmerung der Teilchen an ihrer Krystallform zu erkennen vermag.

Eine besondere Abart des Nitrophoska wird unter Verwendung von Kaliumsulfat statt Chlorkalium hergestellt, um auch für besonders chlorempfindliche Pflanzen, in erster Linie Tabak, ein derartiges Produkt zur Verfügung zu haben. Dementsprechend befinden sich folgende Sorten im Handel:

Gehalt an	*N* in Prozenten	P_2O_5 in Prozenten	K_2O in Prozenten	Verhältnis $N : P_2O_5 : K_2O$
Nitrophoska *I G* I	17,5	13	22	1 : 3/4 : 1 1/4
II	15,0	11	26,5	1 : 3/4 : 1 3/4
III	16,5	16,5	21,5	1 : 1 : 1 1/4
Ferner eine nur im Ausland vertriebene, in erster Linie für Baumwollplantagen vorgesehene Form IV	15	30	15	1 : 2 : 1
sowie die chlorfreie, besonders für Tabakdüngung geeignete, mit Kaliumsulfat hergestellte Form V	15,5	15,5	19	1 : 1 : 1 1/4

Nitrophoska *I G* I ist in Sonderheit auf besseren Böden mit hinreichendem Kaligehalt und zu Pflanzen mit geringerem Kalibedürfnis zu verwenden. Dagegen eignet sich Nitrophoska *I G* II sehr gut für die Düngung von Pflanzen mit hohem Kalibedarf, sowie auf leichteren und kaliärmeren Böden. Nitrophoska *I G* III ist besonders auf Böden mit ungenügendem Phosphorsäuregehalt zu benutzen, desgleichen auch für Pflanzen, die eine stärkere Phosphorsäuredüngung erfordern.

Alle Formen von Nitrophoska eignen sich sowohl zur Grunddüngung als auch zur frühzeitigen Kopfdüngung, weil alle Nährstoffe in wasserlöslicher, leicht aufnehmbarer Form darin enthalten sind. Es ist aber auch bei Verwendung dieses Düngemittels auf den Kalkzustand des Bodens zu achten, insbesondere sind auf kalkarmen Böden die durch Auswaschung, Ernteentzug u. s. w. entstandenen Kalkverluste unabhängig von der übrigen Düngung in entsprechenden Zeiträumen zu ersetzen.

Das Erscheinen von Nitrophoska auf dem Düngermarkt hat zu einem lebhaften Meinungsaustausch der landwirtschaftlichen Sachverständigen Veranlassung gegeben über die Frage, ob den landwirtschaftlichen Interessen mit der Erzeugung derartiger Volldünger gedient oder ob es richtiger sei, dem Landwirt die Zusammenstellung eines geeigneten Nährstoffverhältnisses unter Berücksichtigung seiner besonderen Gegebenheiten selbst zu überlassen, da ja die im Nitrophoska erfaßten Verhältnisse naturgemäß nur auf einigermaßen durchschnittliche Bedingungen abgestellt werden konnten. Eine einheitliche Stellungnahme im einen oder anderen Sinne ist nicht erfolgt; die meisten Äußerungen lauten in dem Sinne, daß in den verhältnismäßig recht seltenen Fällen, in denen dem Landwirt genaue Kenntnisse über den Nährstoffbedarf seines Bodens zur Verfügung stehen, industriell hergestellte Mischdünger entbehrlich erscheinen, daß aber mangels solcher Kenntnisse in den meisten Fällen die Bereitstellung eines alle Hauptnährstoffe im normalen Verhältnis des durchschnittlichen Bedarfs enthaltenden Volldüngers, der die möglichst vollständige Ausnutzung eines jeden Nährstoffs mit großer Wahrscheinlichkeit sicherstellt, durchaus im Interesse der Landwirtschaft liegt.

So einfach die Herstellung derartiger Volldünger auf den ersten Blick erscheint, so sind hierbei doch eine ganze Reihe von Umständen zu berücksichtigen. Abgesehen von den mehr landwirtschaftlichen Gesichtspunkten, wie der obenerwähnten Zusammenstellung eines möglichst zweckmäßigen Nährstoffverhältnisses sowie der Feststellung der bestgeeigneten Form für jeden einzelnen Nährstoff, Fragen, die nur aus der landwirtschaftlichen Erfahrung heraus ihre Beantwortung finden können, wirft die moderne Misch- und Volldüngerfabrikation auch eine Anzahl chemischer

bzw. physikalisch-chemischer Probleme auf, die hauptsächlich das hygroskopische Verhalten, die Lagerfähigkeit und die Streubarkeit der fraglichen Düngemittel betreffen. In dieser Richtung gibt zunächst das phasentheoretische Verhalten derartiger Drei- und Mehrstoffsysteme wertvolle Fingerzeige hinsichtlich der möglichen Umsetzungen, wobei mikroskopische Untersuchungen das Bild ergänzen. Die Aufnahme der Dampfdruckkurven läßt Schlüsse auf das hygroskopische Verhalten zu, welches durch ausgedehnte Lagerungsversuche unter wechselnden Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen weiter geprüft werden muß, um ein zutreffendes Bild über das spätere Verhalten der Gemische zu erhalten. Brand- und Sprengsicherheit müssen gewährleistet und eine gleichmäßige Streubarkeit mittels der gebräuchlichen Düngerstreuer muß sichergestellt sein. Nur wenn alle diesbezüglichen Prüfungen ein befriedigendes Ergebnis zeitigen, können derartige Erzeugnisse als marktreif bezeichnet werden. Für die günstige Aufnahme, die Nitrophoska in kurzer Zeit in den Verbraucherkreisen gefunden hat, spricht die Tatsache, daß der Absatz im Düngejahr 1927/1928 bereits etwa 80 000 *t* betragen hat.

f) Harnstoff-Kali-Phosphor. Ein weiterer Volldünger, der indessen mehr für gärtnerische Zwecke in Betracht kommt, ist auf Harnstoffbasis aufgebaut. Er besteht nach *D. R. P.* 452 908 aus einem Gemisch von Harnstoff, Kalisalpeter und Diammonphosphat und wird dementsprechend unter der Bezeichnung Harnstoff-Kali-Phosphor in den Handel gebracht. Ein ganz besonderer Vorteil dieses Düngers ist darin zu erblicken, daß er den Stickstoff in drei verschiedenen Formen enthält, nämlich Ammoniak-*N*, Salpeter-*N* und Amid-*N*, so daß der wachsenden Pflanze die jeweils günstigste Form gewissermaßen zur Auswahl dargeboten wird. Da dieser vollkommen wasserlösliche Volldünger gemäß seiner Zusammensetzung keinerlei Nebenbestandteile enthält, kann er mit seinem Gehalt von 28% *N*, 14% P_2O_5 und 14% K_2O wohl als der höchstwertige im Handel befindliche Dünger angesprochen werden. Demgemäß ist seine Verwendung auch in erster Linie für höherwertige, anspruchsvolle Kulturen gedacht, hauptsächlich für den Gartenbau, wo er unbedenklich zu den empfindlichsten Pflanzen, Topf- und Gartenblumen und Gemüsen aller Art gegeben werden kann.

6. Sonstige *N*-haltige Mischdünger.

Die Vorschläge für anderweitige Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Mischdünger sind außerordentlich zahlreich, aber nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl der in der in- und ausländischen Patentliteratur niedergelegten Arbeitsweisen hat sich auf dem Düngemittelmarkt durchsetzen können. Hierbei kommen einerseits reine Mischverfahren in Betracht, wie die Herstellung der an anderer Stelle besprochenen Ammoniak- und Salpeter-Superphosphate (Bd. IV, 50), andererseits Arbeitsweisen, bei denen durch die Art des chemischen Prozesses ohne weiteres Düngemittel mit zwei oder mehr Nährstoffen erhalten werden, wobei auf die Neutralisationsverfahren von Phosphorsäure oder sauren Phosphaten mittels Ammoniaks und auf den Phosphataufschluß mittels Salpetersäure hingewiesen sei. Im einzelnen kann auf diese in zahlreichen Patentschriften niedergelegten Verfahren, die alle die Gewinnung gleichzeitig Stickstoff und Phosphorsäure enthaltender Düngemittel gemeinsam haben, an dieser Stelle nicht eingegangen werden. (Über die zahlreichen Vorschläge, die Weiterverarbeitung von Kalkstickstoff in Richtung auf Mischdünger vorzunehmen, vgl. Bd. III, 21). In anderer Richtung läuft eine Anzahl von Patenten der Rhenania-Kunheim, dahingehend, entweder durch thermische Behandlung von Rohphosphaten oder kalihaltigen Mineralien oder Gemischen beider und anschließende Behandlung mit Stickoxyden oder nachträgliche Einführung von Stickstoffsalzen in das Reaktionsgemenge zu phosphorsäure- bzw. kali- und stickstoffhaltigen Düngestoffen zu gelangen (*D. R. P.* 255 910, 272 133, 347 380, 347 701) oder beim Phosphataufschluß mittels Salzsäure unter Mitverwendung von

Stickstoffsalzen Stickstoff-Phosphorsäure-Dünger zu erhalten (RHENANIA, *D. R. P.* 388 130, 389 082, 398 531, 411 038; CISELET und NOBLET, *D. R. P.* 260 994).

Aus der großen Zahl weiterer Vorschläge seien nur noch wenige angeführt, um zu zeigen, in welch mannigfacher Richtung Wege zur Erzeugung von Mischdüngern gewiesen wurden. Ein Verfahren der NORSK HYDRO (*D. R. P.* 276 814) verbindet den Phosphataufschluß mittels Salpetersäure mit der Gewinnung von Kalksalpeter, um einen dicalciumphosphathaltigen Kalksalpeter zu erhalten. R. ENGLAND (*E. P.* 122 902) will eine Mischsäure aus H_2SO_4 und H_3PO_4 neutralisieren, um ein Gemisch von Ammonsulfat und Ammonphosphat zu erhalten, und die SOC. DES PRODUITS AZOTÉS (*F. P.* 519 583) das Doppelsalz NH_4KSO_4 herstellen, indem sie, von Sylvinit ausgehend, zunächst mittels Schwefelsäure Salzsäure austreibt und das gebildete Bisulfat durch Neutralisation mit NH_3 in das gemischte Sulfat überführt. Sylvinit bzw. sylvinitartige Mineralien und Carnallit bilden auch das Ausgangsprodukt für die Verfahren der SOC. CHIM. DE LA GRANDE PAROISSE (*F. P.* 572 911 mit *Zus. P.* 29665 und *F. P.* 585 570 mit *Zus. P.* 28947), wobei diese kalihaltigen Salze an Stelle von $NaCl$ in den SOLVAY-Prozeß eingeführt werden sollen, um auf diese Weise zu einem Mischdünger aus Kalium- und Ammoniumchlorid, „Potazote", zu gelangen. Der schon sehr früh aufgegriffene Gedanke, saures Superphosphat mit Ammoniak zu neutralisieren (1886: SOLVAY, *E. P.* 8723; CHEVALET, *E. P.* 9636), kehrt in verbesserten Methoden wieder (WILSON, *D. R. P.* 274 865, 1912; GERLACHsches Ammoniakphosphat, *D. R. P.* 282 915, 1914), die jedoch praktisch keine Bedeutung erlangt haben. Eine erhebliche Anzahl von Vorschlägen beschäftigt sich auch, nachdem die großtechnische Gewinnung von Harnstoff gelungen war und dieses höchstprozentige aller Stickstoff-Düngemittel zur Herstellung hochwertiger Mischdünger besonderen Anreiz gab, damit, an Stelle der bekannten Ammoniaksuperphosphate Harnstoffmischungen mit Superphosphat in haltbarer Form, zum Teil auch unter Einführung von Kali, herzustellen (*BASF.*, *D. R. P.* 299 284, 299 855, 299 942, 308 659, 332 117, 388 469; A.-G. FÜR STICKSTOFFDÜNGER, Knappsack, *D. R. P.* 303 852, 303 853, 303 856; ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA A.-G., Basel, *Schw. P.* 116 163). Ferner ließ sich die ALLG. GES. F. CHEM. INDUSTRIE in Berlin-Schöneberg Gemische von Harnstoff mit Thomasmehl und Rhenaniaphosphat schützen (*D. R. P.* 396 215) und GARBIN und TONIOLO (*F. P.* 581 507) Gemische von Harnstoff oder Ammonnitrat mit kolloidal gemahlenen Phosphaten. Schließlich seien noch Mischungen nach TRUFFAUT (*F. P.* 577 131) erwähnt, die durch Zumischen kleiner Harnstoffmengen zu Natronsalpeter oder Ammonsulfat erhalten werden.

Von den letztgenannten Mischungen sind jedoch die meisten bisher überhaupt nicht oder nur ganz vorübergehend auf den Düngermarkt gekommen, vielmehr hat dieser, abgesehen von einer Anzahl von gemischten Blumendüngern, die meist nur in Kleinpackungen verkauft werden und mengenmäßig keine Rolle spielen, hinsichtlich Mischdünger bis vor kurzer Zeit hauptsächlich an den herkömmlichen Ammoniak-Superphosphaten festgehalten, die in mannigfachen Mischungsverhältnissen, größtenteils von der Superphosphatindustrie selbst, zum Teil auch vom Großhandel bzw. großen landwirtschaftlichen Bezugsorganisationen (BAYWA-Mischdünger der BAYERISCHEN WARENVERMITTLUNG LANDWIRTSCHAFTLICHER GENOSSENSCHAFTEN) in den Verkehr gebracht werden.

Neben diesen haben sich in jüngster Zeit insbesondere die zuvor besprochenen neuen Volldünger der *I. G.* ein ziemlich bedeutendes Absatzgebiet sichern können.

7. Organische *N*-Dünger.

Gegenüber den anorganischen Stickstoffverbindungen spielen die organischen Stickstoffdünger nur eine sehr bescheidene Rolle, die sich noch mehr verkleinert, wenn man als Maßstab nicht die verwendeten Gewichtsmengen, sondern die darin enthaltenen Stickstoffmengen heranzieht. Hierzu gehören die stark P_2O_5-haltigen

Knochenmehle, Fleisch- und Fischmehle sowie Guano, die im Abschnitt gemischte Dünger, S. 64, abgehandelt sind. Hier soll nur noch das den Abdeckereien, zum Teil auch den großen Schlachthäusern entstammende Blutmehl, das mit einem N-Gehalt zwischen 10% und 14% und nur geringfügigen Mengen von P_2O_5 und K_2O vorwiegend stickstoffhaltig ist, erwähnt werden. Ein weiteres tierisches Abfallprodukt stellt das Hornmehl (Hornspäne) dar, das aus den Abfällen bei der Hornverarbeitung sowie aus Klauen und Hufen durch Dämpfen unter Druck und darauffolgendes Darren und Mahlen hergestellt wird. Der Nährstoffgehalt solcher Produkte liegt bei etwa 10% N und 5% P_2O_5. Der aus einem Gemisch derartiger Abfälle hergestellte Rehmsdorfer Dünger kommt mit einem N-Gehalt von etwa 8% in den Handel. Die Gewinnung von Poudrette aus Fäkalien erfolgt nur noch in geringem Umfange; die Verarbeitung von Lederabfällen zu Ledermehl als Düngemittel kommt kaum noch in Betracht. Ebenso hat die Herstellung von Melasseschlempedüngern (Guanol) und die Aufarbeitung von Klärbeckenschlamm (s. Abwasser, Bd. I, 76) bisher keine größere Bedeutung erlangen können. Einigen weiteren industriellen Abfallprodukten mit einem gewissen Gehalt an Stickstoff, die von seiten der behördlich eingerichteten deutschen Überwachungsstelle für den Handel mit Düngemitteln zum Verkehr zugelassen sind, wie Hasenstutzendünger, Wollschlammdünger, Haarstaub u. a., kommt ihrer geringen Mengen wegen keine Bedeutung zu.

Der Stickstoff der vorgenannten organischen Dünger ist im allgemeinen für die Pflanze viel schwerer aufnehmbar als der leicht lösliche der anorganischen Salze. Soweit er überhaupt zur Verwertung kommt, muß mit einer viel langsameren Wirkung gerechnet werden. Nach P. WAGNER kann man für den Stickstoff derartiger Düngemittel, wenn man den Düngewert des Salpeterstickstoffs = 100 setzt, folgende Werte annehmen:

Für den Stickstoff im Peru-Guano	75–80
„ „ „ „ Hornmehl und Blutmehl	70–75
„ „ „ „ Fleischdüngemehl, Kadavermehl, Fischmehl und Poudrette	60–70
„ „ „ „ Knochenmehl	55–60
„ „ „ „ Wollstaub	25
„ „ „ „ Ledermehl	10

Indessen sind vielfach derartigen organischen Düngern außer der reinen Nährstoffwirkung auch bodenverbessernde Eigenschaften hauptsächlich durch ihren Einfluß auf die Mikroflora des Bodens anzuerkennen. Dies gilt besonders auch für einen neu auf dem Markt erschienenen „Humusvolldünger“, der von den GUANOWERKEN A.-G., Hamburg, durch Vermischung von schwefelsaurem Ammoniak, 40%igem Kalisalz, Superphosphat, feingemahlenem, kohlensaurem Kalk und gesiebtem Torfmull hergestellt wird.

Ganz kurz seien noch die amerikanischen Verhältnisse gestreift, die ein vom europäischen Düngermarkt etwas abweichendes Bild zeigen, was besonders hinsichtlich Mischdünger zum Ausdruck kommt. Da in Amerika im Vergleich zu Europa verhältnismäßig sehr geringe Mengen Stalldung zur Verfügung stehen, legen die dortigen Farmer Gewicht darauf, dem Boden gleichzeitig mit der mineralischen Düngung auch etwas organische Substanz zuzuführen, ein Bestreben, dem der Umstand zustatten kommt, daß dort mehr als auf unserem Kontinent gewerbliche Abfälle zur Verfügung stehen, für die hierdurch zu gleicher Zeit eine nutzbringende Verwertung gefunden wird.

Die dort zur Verfügung stehenden Abfallstoffe der Großschlächtereien (Blutmehl, Fleischmehl, Knochenmehl), Rückstände der Baumwollindustrie (Baumwollsaatmehl), Kopramehl, Tabakstaub u. a. m., Fischmehl und sonstige Abfälle, auch Schlamm von Abwässern u. s. w., dienen in Amerika als Grundlage einer ausgedehnten Mischdüngerfabrikation, indem man diesen Stoffen anorganische

Düngesalze beimischt, wobei freilich nur Düngemittel von verhältnismäßig geringem Nährstoffgehalt erzielt werden. In jüngster Zeit sind indessen auch dort Bestrebungen im Gange, die Erzeugung derartiger niederwertiger Gemische zugunsten der Herstellung hochwertiger Mischungen mehr und mehr einzuschränken.

Wirkung der *N*-Düngung. Bei Anwendung der künstlichen Düngemittel ist die Landwirtschaft zunächst auf einen Ersatz der mit der Ernte entzogenen Nährstoffe bedacht, darüber hinaus aber wird sie deren Zufuhr so weit steigern, als der Düngeraufwand noch eine Rente durch die erzielte Mehrernte findet. Die Höhe der Kunstdüngeranwendung, die zunächst noch in Beziehung steht zu der Sorgfalt der Bodenbearbeitung, zur Leistungsfähigkeit und Widerstandsfähigkeit der angebauten Pflanzenarten und -sorten, findet ihre Grenze an dem Umstand, daß nicht alle Wachstumsfaktoren nach Gutdünken zu beeinflussen sind, sondern daß Klima, Wasserzufuhr und Belichtung dem Einfluß des Landwirts entzogen sind. Bedingt zwar dieser Umstand, daß sich die Ernten nicht unbeschränkt steigern lassen, so sind wir doch zur gegenwärtigen Zeit noch längst nicht an der Grenze der Steigerungsmöglichkeit mit wirtschaftlichem Nutzen angelangt.

Zur Zeit kann auf Grund zahlreicher deutscher Versuche angenommen werden, daß bei ausreichender Versorgung des Bodens mit Phosphorsäure, Kali und Kalk 1 *kg* Reinstickstoff durchschnittlich folgende Ernteerhöhungen bringt:

20 *kg* Körner, dazu 30 *kg* Stroh
oder 100 „ Kartoffeln
„ 150 „ Zuckerrüben, dazu 100 *kg* Zuckerrübenblätter
„ 250 „ Futterrüben, dazu 75 *kg* Futterrübenblätter
„ 45 „ Heu.

Es ergibt sich also unzweideutig, daß der Wert der durch die Düngung erzielbaren Produkte ganz erheblich über dem Kostenaufwand für die Stickstoffdüngung einschließlich einer entsprechenden Beidüngung von Phosphorsäure und Kali liegt. Vergleicht man ferner die Preisentwicklung der Stickstoffdüngemittel mit der Preisbewegung der landwirtschaftlichen Produkte, so ergibt sich, daß die Stickstoffanwendung in dem letzten Jahrfünft eine ständig steigende Rente abgeworfen hat:

Düngejahr	An die deutsche Landwirtschaft gelieferte Menge *N* in *t*	Goldmarkpreis für 1 *kg N* als schwefelsaures Ammoniak, frei Verbraucher	Goldmarkpreis für 1 *t* Getreide ab Erzeuger[1]	Verzinsung des in Dünger angelegten Geldes[2]
1913/14	185 000	1,32	166,32	152%
1923/24	255 000	1,03	144,99	182%
1924/25	340 000	1,10	207,37	277%
1925/26	330 000	1,04	203,60	292%
1926/27	400 000	0,96	230,87	381%

Der Verkauf des Stickstoffs in Deutschland erfolgt nicht durch die einzelnen Erzeugerwerke, sondern durch das STICKSTOFFSYNDIKAT G. M. B. H., Berlin. Was den derzeitigen Inlandspreis der Stickstoffdünger betrifft, so hat man, um zu vermeiden, daß der Versand durch allzu starke Häufung der Abrufe in den Hauptverbrauchsmonaten erschwert wird, einen Staffeltarif eingeführt, dergestalt, daß die Preise für die *N*-haltigen Düngemittel, mit Ausnahme von Natron- und Kalksalpeter, in den verkehrsschwachen Liefermonaten ermäßigt sind, um die Landwirte hierdurch zu frühzeitigem Bezug anzuregen.

Wichtig ist die Frage der Mischbarkeit mit anderen Düngestoffen. Bekanntlich sind nicht alle Düngemittel beliebig miteinander mischbar, da mitunter durch chemische Umsetzungen Nährstoffverluste eintreten können oder durch physikalische Erscheinungen (Feuchtwerden, Zusammenbacken) die Streufähigkeit stark herabgesetzt werden kann. Um diejenigen Landwirte, die ihre

[1] Durchschnitt aus Weizen, Roggen, Gerste und Hafer.

[2] Prozentverhältnis des Geldwertes von 20 *kg* Körnern, abzüglich der Kosten für 1 *kg N*, zu dem Geldwert dieser *N*-Düngung.

Düngemittel noch selbst mischen, vor Schaden zu bewahren, hat man ihnen als leichtfaßliche Hilfe sog. Mischungsfiguren an die Hand gegeben. Die Abb. 63 zeigt den bisher allgemein üblichen Düngerstern, der dem landwirtschaftlichen Kalender von MENTZEL und v. LENGERKE 1928 entnommen ist, die Abb. 64 eine von der STICKSTOFFINDUSTRIE herausgegebene Mischungstafel.

—— darf nicht miteinander gemischt werden.

═══ darf nur unmittelbar vor der Verwendung gemischt werden.

—— kann jederzeit miteinander gemischt werden.

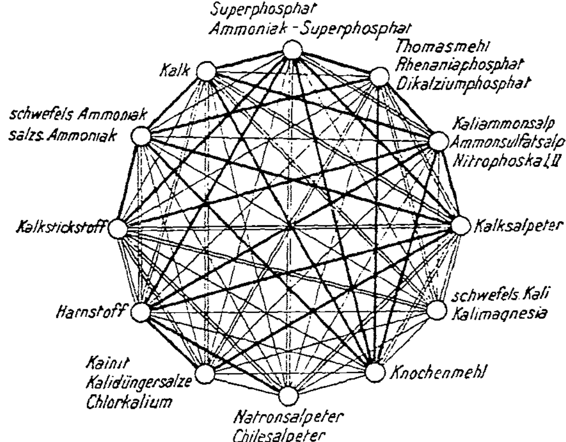


Abb. 63. Schematische Darstellung der Mischungsfähigkeit der Düngemittel.

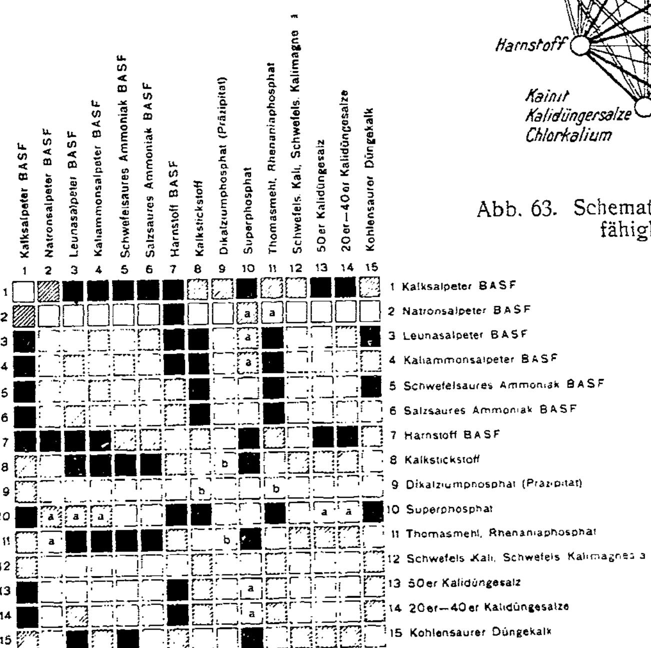


Abb. 64. Mischungstafel für Düngemittel.
Die Tafel gibt Antwort auf die Frage, ob zwei Düngemittel miteinander gemischt werden dürfen.

Anleitung: Man suche das eine Düngemittel in der senkrechten, das andere in der waagrechten Reihe auf und verfolge beide in der durch die Lage der Schrift vorgezeichneten Richtung durch die kleinen Vierecke bis zu dem Felde, in dem die beiden Reihen aufeinanderstoßen. Die Kennzeichnung dieses Feldes gibt dann den gewünschten Aufschluß.

Es bedeutet: □ mischbar; ▨ bedingt mischbar – d. h. die Mischung ist früher oder später gewissen Veränderungen unterworfen. ■ nicht mischbar.

Beispiel: Harnstoff ist mit schwefelsaurem Kali mischbar, da die senkrechte Felderreihe 7 mit der waagrechten Felderreihe 12 in einem □ Feld aufeinanderstoßen.

Erklärungen: *a* Entwicklung von Gasen möglich. *b* Rückgang der Löslichkeit der Phosphorsäure möglich. Der Volldünger Nitrophoska *I. G.* darf mit Kalk oder kalkhaltigen Düngemitteln nicht gemischt werden.

Analytisches. Die Bewertung sämtlicher Stickstoffdüngemittel im Handel erfolgt nach ihrem *N*-Gehalt bzw. bei Mischdüngern nach dem Gehalt an den verschiedenen Nährstoffen, zu deren Ermittelung seitens der Kontrollstationen (Landwirtschaftliche Versuchsstationen) und der Düngerindustrie bestimmte Methoden vereinbart sind, die hier nur ganz kurz genannt sein sollen.

1. Stickstoff. *a)* Ammoniakstickstoff. Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs geschieht durch Destillation mit Lauge. Sie kann aber auch in neutralen Ammonsalzen nach der Formaldehydmethode ausgeführt werden.

b) Nitratstickstoff. Die Bestimmung des Nitratstickstoffs geschieht nach der Methode von ARND oder DEVARDA oder nach der Methode ULSCH. Bei allen drei Bestimmungen wird ev. vorhandener Ammoniakstickstoff mitbestimmt. Soll der Nitratstickstoff allein ohne Ammoniakstickstoff bestimmt werden, so kann dazu nach der Nitronmethode von BUSCH verfahren werden.

c) Organischer Stickstoff. Die Bestimmung des organischen Stickstoffs geschieht nach KJELDAHL durch Aufschließen mit *konz.* Schwefelsäure. Ist neben organischem Stickstoff noch Nitratstickstoff vorhanden, so müssen die Modifikationen nach KJELDAHL-MONNIER, KJELDAHL-JODLBAUER u. s. w. angewandt werden.

Die Bestimmung des Stickstoffs im Harnstoff wird ebenfalls nach KJELDAHL ausgeführt; jedoch wendet man hier zweckmäßig statt der *konz.* Schwefelsäure ein Gemisch von 2 Tl. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser an.

Die Bestimmung des Stickstoffs in Kalkstickstoff geschieht am schnellsten nach SCHARRER.

2. Kali. Die Bestimmung des Kalis wird zweckmäßig nach der Perchloratmethode ausgeführt.

3. Phosphorsäure. Die Phosphorsäure bestimmt man nach der Methode von LORENZ oder nach der Molybdänmethode mit Magnesiumfällung.

Bezüglich der Einzelheiten dieser Methoden und hinsichtlich weiterer Literatur sei verwiesen auf: Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel, zusammengestellt und herausgegeben vom VEREIN DEUTSCHER DÜNGERFABRIKANTEN, Hamburg. Braunschweig 1925; H. NEUBAUER, Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung der Nahrungsmittel der Pflanzen, ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. XI, Teil 3; J. KÖNIG, Die Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe. 5. Aufl., Berlin 1923. *H. Weitzel.*

IV. Kalidünger.

Die Gewinnung des Kalidüngers wird unter Kaliindustrie beschrieben. Die Zusammensetzung der Kali-Düngesalze ist nach Ermittlungen der KALI-FORSCHUNGSANSTALT aus nachstehender Tabelle ersichtlich. In neuerer Zeit werden in der *I. G.* auch kalihaltige Mischdünger, wie Kaliammonsalpeter (s. S. 74), und Volldünger, wie Nitrophoska (s. S. 75), hergestellt. Von den Produkten der Kaliindustrie findet in Deutschland zur Düngung besonders Kainit neben Hartsalz und sog. Düngesalz Verwendung. Neuerdings wird viel schwefelsaure Kalimagnesia mit 21—26% K_2O verwendet. Chlorkalium spielt nur eine untergeordnete Rolle. Für den Export kommt hauptsächlich schwefelsaures Kalium mit bis zu 52% K_2O in Betracht.

Benennung der Salze In 100 Tl. sind enthalten	K_2SO_4	KCl	$MgSO_4$	$MgCl_2$	$NaCl$	$CaSO_4$	Unlösliches	H_2O	K_2O gef.	K_2O garantiert	Cl	Auf 100 Tl. K_2O kommen Tl. $NaCl$
A. Rohsalze (Natürliche Bergprodukte)												
Kainit	–	20,5	36,4	–	24,1	1,7	0,8	16,5	13,0	**12,0**	23,3	185,4
Hartsalz	–	20,5	20,8	2,3	46,3	1,8	2,6	5,7	13,0	**12,0**	38,7	355,8
Sylvinit	–	27,6	3,4	1,8	56,7	2,8	3,2	4,5	17,4	**12,0**	48,9	325,9
Carnallit	–	15,5	12,1	21,5	22,4	1,9	0,5	26,1	9,8	**9,0**	37,1	228,6
B. Konzentrierte Salze (Fabrikate)												
Schwefels. Kali 96% . .	97,2	0,3	0,7	0,4	0,2	0,3	0,2	0,7	52,7	**52,0**	0,6	0,4
„ „ 90% . .	90,6	1,6	2,7	1,0	1,2	0,4	0,3	2,2	49,9	**48,0**	2,2	2,4
Schwefels. Kali-Magnesia	50,4	–	28,0	–	3,5	3,4	7,6	7,1	27,2	**26,0**	2,1	12,9
Chlorkalium 90—95% .	–	91,7	0,2	0,2	7,1	–	0,2	0,6	57,8	**57,0**	48,1	12,3
„ 80—85% .	–	83,5	0,4	0,3	14,5	–	0,2	1,1	52,6	**50,0**	48,5	27,6
Kalidüngesalz, mindest. 20% Kali	–	33,3	12,0	4,2	40,2	2,1	4,0	4,2	20,9	**18,0**	40,3	192,3
Kalidüngesalz, mindest. 30% Kali	–	48,6	10,2	4,2	26,2	2,2	3,5	5,1	30,7	**28,0**	42,1	85,3
Kalidüngesalz, mindest. 40% Kali	–	64,1	5,5	1,1	21,2	2,4	3,1	2,6	40,4	**38,0**	44,0	41,7

Kaliumdoppelsilicate, die etwa 9% K_2O enthalten, wie z. B. Phonolithmehl, eignen sich nicht als Düngemittel, da das Kali von den Pflanzen nur schwer aufgenommen wird und zudem teurer als in den Kalisalzen bezahlt werden muß.

Wirkung und Anwendung. Die hauptsächlich in der deutschen Landwirtschaft zu Düngungszwecken verwendeten Kalisalze sind der Kainit und das 40%ige Kalisalz. Ersterer enthält nicht unbedeutende Mengen Chlor in Form von Kochsalz und Chlorkalium, und hierauf muß bei seiner Anwendung für die einzelnen Kulturpflanzen Rücksicht genommen werden. Die Rüben zeigen sich beispielsweise für eine Kochsalzgabe, wie sie ihnen im Kainit gegeben wird, recht dankbar; und auch bei der Düngung der Getreidearten mit Kainit sind bisher Schädigungen nicht beobachtet worden. Dagegen ist die Kartoffel gegen den Chlorgehalt des Kainits sehr empfindlich, und hier ist eine Kalidüngung nur in Form des 40%igen Salzes zu geben. Ist man dagegen gezwungen, auch die Kartoffeln mit Kainit zu düngen, so hat dies mit der Vorsicht zu geschehen, daß die Kalidüngung bereits im

Herbst erfolgt, damit das Chlor über Winter ausgewaschen wird. Von den Böden eignen sich die leichten mehr für eine Düngung mit Kainit, während die besseren und schweren mit 40%igem Kalisalz zu düngen sind, da sie bei Anwendung von Kainit leicht verkrusten.

Vom rein chemischen Standpunkt betrachtet, müßten die Kalisalze, ebenso wie die Ammonsalze, unter die physiologisch-sauren eingereiht werden, da auch bei ihnen für die Pflanze nur die Base aufnehmbar ist, während das Chlor bzw. die Schwefelsäure im Boden zurückbleiben. Tatsächlich haben auch gerade die Kalisalze s. Z. ADOLF MAYER die Veranlassung zur Aufstellung seiner Theorie von der physiologischen Reaktion der Düngemittel gegeben und sind von ihm auch unter die physiologisch-sauren eingereiht worden. Durch neuere Untersuchungen ist aber einwandfrei festgestellt worden, daß die Kalisalze keine Versauerung des Bodens hervorrufen.

V. *Kalkdünger.*

Während die reinen Kalkdünger, die meist aus kohlensaurem Kalk bestehen, ausschließlich durch ihren Kalkgehalt wirken, werden durch Kalkstickstoff, Kalksalpeter, Thomasmehl, Rhenaniaphosphat, Superphosphat u. s. w. dem Boden außer Kalk noch andere wertvolle Düngemittel zugeführt.

a) Kalksteinmehl und Mergel. Die beiden Düngemittel, von denen das Kalksteinmehl durch Mahlen aus dem Kalkstein gewonnen wird, während sich der Mergel als solcher in der Natur findet, enthalten das Calcium in Form von kohlensaurem Kalk. Der gemahlene Kalkstein sowie auch der reine Kalkmergel weisen gewöhnlich einen Gehalt von 95–98% an kohlensaurem Kalk auf; die meisten Mergel enthalten sandige und tonige Beimengungen und haben einen erheblich niedrigeren Kalkgehalt. Bei höherem Gehalt des kohlensauren Kalkes an kohlensaurer Magnesia spricht man von dolomitischen Kalken. Der Gehalt an kohlensaurer Magnesia kann sehr verschieden sein; er kann von wenigen Prozenten bis zu 40% und darüber schwanken. Im allgemeinen kann man sagen, daß die dolomitischen Kalksteinmehle und Mergel den reinen Kalksteinmehlen und Mergeln gleichwertig sind. Von großer Bedeutung für die feine Verteilung des Kalkes im Boden, wodurch seine Wirkung erheblich beeinflußt wird, ist der Feinheitsgrad der Kalksteinmehle. Aber gerade in dieser Beziehung entsprechen die in den Handel gebrachten Kalksteinmehle und gemahlenen Kalkmergel nicht immer den an sie gestellten Anforderungen. Man sollte daher bei diesen Produkten einen durchschnittlichen Feinheitsgrad von 70% verlangen.

b) Stückkalk, gemahlener Stückkalk, Branntkalk und Körnerkalk. Während die beiden vorgenannten Düngemittel den Kalk in Form von kohlensaurem Kalk enthalten, findet er sich bei den hier genannten in Form von Calciumoxyd vor. Durch Befeuchten mit so viel Wasser, daß es vollständig gebunden wird, zerfällt der Kalk in ein feines Pulver, das Kalkhydrat, das durch Aufnahme von Kohlensäure wieder in kohlensauren Kalk übergeht. Der Gehalt an CaO soll bei guter Ware durchschnittlich 85–90% betragen. Die Form, in der diese Kalksorten auf den Markt gebracht werden, ist entweder der Stückkalk oder der gemahlene Stückkalk oder auch in neuerer Zeit der Körnerkalk. Während der letztgenannte, der aus erbsengroßen bis haselnußgroßen Stücken besteht, den Vorteil besitzt, daß er sich bequem mit der Maschine streuen läßt, hat er andererseits den großen Nachteil, daß er im Boden nicht genügend zerfällt. Hierdurch wird seine feine Verteilung unmöglich, und er steht daher in seiner Wirkung gegen die bereits genannten Kalkdünger zurück. Zu erwähnen ist noch, daß man sehr gute Erfolge durch Verwendung einer Mischung von kohlensaurem Kalk und Ätzkalk, wie diese unter der Bezeichnung Lüneburger präparierter Kalkdünger von den LÜNEBURGER DÜNGEKALKWERKEN RUDOLF BLUNCK in den Handel gebracht wird, erzielt hat.

c) Gips. In seiner Wirkung steht der Gips gegen die bisher besprochenen Kalkdünger erheblich zurück; er liefert aber bei Klee gute Resultate.

d) Kalkhaltige Düngemittel, die als Rückstände in landwirtschaftlich-technischen und industriellen Betrieben gewonnen werden.

1. Leunakalk entsteht als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Ammonsulfat (Bd. I, 452) aus Gips. Er enthält 80% $CaCO_3$, etwas Gips und Ammonsulfat und Wasser. Da der Kalk in sehr

feiner Verteilung vorliegt, auch etwa 0,4% N in diesem Produkt enthalten sind, so stellt er einen sehr wirksamen Kalkdünger dar.

2. Scheideschlamm der Zuckerfabriken. Dieser enthält den größten Teil des Kalkes in Form von kohlensaurem Kalk, und nur ein kleiner Teil kommt in Form von Ätzkalk vor. Außer dem Kalk enthält der Scheideschlamm von anderen Pflanzennährstoffen hauptsächlich noch Stickstoff und Phosphorsäure. Wegen seines hohen Wassergehalts verträgt der Scheideschlamm keine hohen Transportkosten und hat daher mehr örtliche Bedeutung, wo er auf leichten und mittleren Böden recht gute Wirkung zeigt. Neuerdings kommt er auch getrocknet als Kalzinet (PFEIFFER und LANGEN, Emskirchen) mit 43% CaO, 0,85% P_2O_5, 0,25% N, 0,05% K_2O in den Handel.

3. Rückstände der Pottaschefabrikation. Neben geringen Mengen Gips enthalten diese den Kalk in Form von kohlensaurem Calcium; außerdem auch nicht unbedeutende Mengen Kali.

4. Rückstände der Sodafabrikation. Das bekannteste Produkt dieser Art ist der unter der Bezeichnung „Bernburger Düngekalk der Solvay-Werke" auf den Markt gebrachte Kalk. Neben Gips und kohlensaurem Kalk enthält dieser Düngekalk auch kieselsauren Kalk uud kohlensaure Magnesia. Der kieselsaure Kalk hat sich aber als leicht löslich und recht wirksam gezeigt, so daß dieser Düngekalk bei entsprechendem Preis als ein recht guter Kalk angesprochen werden kann.

5. Rückstände der Acetylengasbereitung. Diese Rückstände haben nach Untersuchungen von GERLACH einen Gehalt an Gesamtkalk von etwa 35% und kommen in ihrer Wirkung dem Ätzkalk ungefähr gleich.

6. Endlaugenkalk. Dieser wird dadurch gewonnen, daß man die bei der Chlorkaliumfabrikation entstehenden Endlaugen mit Kalk ablöscht. Er enthält etwa 25–30% CaO, Chlor und Magnesia, staubt nicht, neigt aber zur Klumpenbildung und ist dem Branntkalk unterlegen.

7. Superphosphatgips. Bei der Extraktion der Phosphorsäure aus dem Rohphosphat wird gleichfalls als Rückstand ein Gips erhalten, der nicht unbedeutende Mengen Phosphorsäure enthält. Selbstverständlich kann auch dieser mit Vorteil in der Landwirtschaft als Kalkdünger Verwendung finden.

Zwar werden auch noch Kalkrückstände anderer Industriezweige, wie z. B. Gaskalk (enthält oft Rhodanverbindungen), den Landwirten für Düngungszwecke angeboten, doch darf von einer Verwendung dieser im allgemeinen abgeraten werden, da sie oft für das Pflanzenwachstum schädliche Beimengungen enthalten und daher oft mehr schaden als nützen.

Wirkung und Anwendung. Im allgemeinen weisen die Böden einen genügend hohen Kalkgehalt auf, so daß eine Kalkung im Abstande von mehreren Jahren als ausreichend angesehen werden kann. Bei den Getreide- und Wurzelgewächsen zeigt sich ein Kalkbedürfnis weit weniger als bei den kalkbedürftigen Leguminosen. Die bodenverbessernde Wirkung des Kalkes läßt sich sowohl in physikalischer, als auch in chemischer und bakteriologischer Beziehung nachweisen. Der Kalk ist ein sehr gutes Mittel, um die schlechte physikalische Beschaffenheit schwerer Böden zu verbessern, und es eignet sich hierzu namentlich der trocken gelöschte oder gemahlene Ätzkalk; freilich muß man, worauf schon vorhin hingewiesen wurde, auf seine feine Verteilung bedacht sein. In chemischer Hinsicht ist darauf hinzuweisen, daß der Kalk die Humussäuren neutralisiert und viele schädliche Bodenbestandteile zersetzt. Er kommt daher auch besonders für Hochmoorböden in Frage, deren Benutzung für landwirtschaftliche Zwecke erst möglich geworden ist, nachdem eine genügende Kalkung stattgefunden hat. Jedoch auch viele Mineralböden weisen eine saure Beschaffenheit auf und machen eine Kalkung sehr lohnend. In bakteriologischer Beziehung ist zu erwähnen, daß der Kalk die Zersetzung der Humusstoffe und der organischen Dünger wesentlich beschleunigt. Wenn auf schweren Böden eine derartig schnelle Zersetzung unter gewissen Umständen von großem Vorteil ist, so kann sie andererseits für humusarme, leichte Sandböden sehr verhängnisvoll werden. Es empfiehlt sich daher, auf solchen humusarmen, leichten Sandböden den weniger stark wirkenden kohlensauren Kalk (Mergel oder Kalksteinmehl) anzuwenden, während auf schweren Böden, in denen die Zersetzung der organischen Substanz nur langsam vonstatten geht, der Ätzkalk vor dem kohlensauren Kalk den Vorzug verdient.

Kohlensäuredüngung. In neuerer Zeit sind verschiedentlich Vorschläge gemacht worden, durch Begasen mit Kohlensäure bzw. Luft, die größere Mengen von CO_2 enthält, die Ernteerträgnisse zu steigern. A. RIPPEL hat die Literatur der „CO_2-Frage" kritisch zusammengestellt (Ztschr. f. Pflanzenernähr. und Düngung, Abt. B. 5, 49). Eingehend ist die Frage im Buch von REINAU (s. Literatur) behandelt. Da die Ansichten über die CO_2-Wirkung außerordentlich geteilt sind, so sei nur auf obige Quellen verwiesen; jedoch scheint es, daß besonders in Treibhäusern durch CO_2-Begasung Erfolge erzielt werden.

Reizdüngemittel. Zu den künstlichen Düngemitteln sind in gewissem Sinn noch die Mangansalze, einige Bleiverbindungen u. a., die in letzter Zeit unter der Bezeichnung „Reizdüngemittel" auch in der deutschen Fachliteratur eine ziemlich bedeutende Rolle spielen, zu rechnen. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um folgende Manganverbindungen: Mangannitrat, -sulfat, -chlorid, -carbonat, -acetat, -tartrat, Manganisulfat.

Es sei an dieser Stelle auf die Arbeiten von: ALLEMEYER, Die Bedeutung der Manganverbindungen als Düngemittel (Inauguraldissertation, Jena 1913) und LEIDEREITER, Die Bedeutung der Manganverbindungen im Boden für einige landwirtschaftliche Kulturpflanzen (Inauguraldissertation, Jena 1913) verwiesen, ferner auf *Chem. Ztrlbl.* **1912**, II, 379; **1913**, I, 838; **1915**, I, 392, 1081; **1924**, II, 1847; *Chem. Ind.* **1928**, 1076. Die gemachten Beobachtungen sind im wesentlichen folgende: Die Manganverbindungen besitzen teilweise die Keimung der Samen und die Entwicklung der Pflanzen fördernde Eigenschaften. Während die Oxydverbindungen fast gänzlich unwirksam sind, hat man bei Benutzung der organischen Manganverbindungen recht gute Wirkungen erzielt. Dagegen sind wiederum die Manganverbindungen, in denen das Mangan als elektronegatives Element auftritt, stark giftig. Die Höhe der Mangandüngung beträgt im allgemeinen 20–30 *kg* auf 1 *ha*. Freilich haben auch bedeutend stärkere Gaben, namentlich auf kranken Böden, sehr gute Resultate gezeitigt, während andere Forscher

schon bei Verwendung erheblich niedrigerer Mengen als der eben angeführten schlechte Erträge beobachtet haben. Außer der Zusammensetzung des Bodens hat die Witterung und nicht zuletzt auch die zum Anbau kommende Pflanze selbst einen großen Einfluß auf die Wirkung der Mangandüngung. Die bei der Anwendung der Reizdüngemittel erzielten Resultate schwanken so stark, daß man sich über diese noch kein abschließendes Urteil bilden kann. Jedoch darf man wohl schon heute sagen, daß die fabrikatorische Herstellung und landwirtschaftliche Anwendung der Reizstoffe niemals an die der anderen Kunstdüngemittel heranreichen wird.

Anwendung der künstlichen Düngemittel.

Die in den vorigen Kapiteln besprochenen Künstdüngemittel enthalten in der Hauptsache die Pflanzennährstoffe: Phosphorsäure, Stickstoff, Kali und Kalk. Zu ihrem Wachstum bedürfen die Pflanzen jedoch noch weiterer chemischer Elemente bzw. Verbindungen. Von diesen stehen Wasser, Kohlensäure, Magnesia, Eisenoxyd, Schwefelsäure, Chlor, Natrium, Kieselsäure den Pflanzen fast immer im Boden bzw. in der Luft in ausreichender Menge zur Verfügung. Das Unterbringen des Kalkes erfolgt in der Regel im Herbst oder über Winter, u. zw. für sich allein, da er sich mit den meisten anderen Kunstdüngemitteln ohne schädliche Folgen für diese nicht mischen läßt. Erst einige Wochen nach der Kalkdüngung streut man die anderen Kunstdüngemittel aus. Welche Düngemittel für die betreffende Kulturpflanze sowie für die gegebene Bodenart anzuwenden sind, ist bereits in den einzelnen Kapiteln auseinandergesetzt worden. Ebenso sind hier auch schon nähere Angaben über die günstigste Unterbringungszeit gemacht worden; allgemeingültige Grundsätze lassen sich hierfür nicht aufstellen. In den meisten anderen Fällen wird es ratsam sein, zwischen der Düngergabe und der Aussaat einige Zeit vergehen zu lassen, damit die einzelnen Düngemittel sich erst im Boden umsetzen können und durch das Einwirken einer zu *konz.* Nährstofflösung die Samen bzw. jungen Pflänzchen im Wachstum nicht gehemmt werden. Darauf, daß sich unter gewissen Bedingungen auch eine sog. „Kopfdüngung“, bei der die betreffenden Kunstdüngemittel über die bereits eingesäte oder gar schon aufgegangene Saat ausgestreut werden, als sehr empfehlenswert erwiesen hat, ist bereits an anderer Stelle näher eingegangen worden. Seit vielen Jahren ist man zur Anwendung sog. „Mischdünger“ übergegangen. Nur in den seltensten Fällen kommt man mit der Anwendung eines Nährstoffs aus. Fast immer erweist es sich als nötig, dem Boden 2 oder gar alle 3 Pflanzennährstoffe (Stickstoff, Phosphorsäure und Kali) zuzuführen. In diesem letzten Falle spricht man von einer „Volldüngung“. So haben sich im Laufe der Jahre für gewisse Kulturpflanzen auch bestimmte Mischdünger besonders nützlich erwiesen, die natürlich nach den örtlichen Verhältnissen und den zum Anbau gelangenden Kulturpflanzen in ihrer Zusammensetzung verschieden sind. Diesem Umstand Rechnung tragend, bringen die Kunstdüngerfabriken derartig fertiggemischte Kunstdünger in den Handel. Freilich sind auch Bestrebungen im Gange, den Landwirten den Ankauf fertiger Mischdünger zu widerraten und sie zur Selbstherstellung derartiger Düngermischungen zu bestimmen.

Dagegen spricht aber:

1. Es ist in landwirtschaftlichen Kreisen nicht genügend bekannt, welche Düngemittel gemischt werden dürfen. Ein Versehen in dieser Richtung bedingt oft große Verluste.
2. Die Herstellung der Mischdünger fällt in eine Zeit, in der dem Landmann die hierzu erforderlichen Arbeitskräfte nicht in der genügenden Anzahl zur Verfügung stehen.
3. Von großer Bedeutung für die Wirkung der Mischdünger ist die Verteilung der einzelnen Nährstoffe in diesen. Es ist aber selbstverständlich, daß bei einer Mischung von Hand durch zum Teil ungeübte Leute die Mischung niemals eine solche sein kann, wie bei fabrikatorischer Herstellung mittels eigens für diesen Zweck geschaffener Maschinen.

Es ist daher anzunehmen, daß die oben angeführten Gründe und die mit dem fertig bezogenen Mischdünger erzielten günstigen Resultate die Landwirte dazu bestimmen werden, auch in Zukunft ihrer alten Gewohnheit treu zu bleiben und nur fertige Mischdünger zu beziehen.

Welche Steigerung durch die Anwendung künstlicher Düngemittel bzw. welchen Rückgang durch ihre unzureichende Anwendung die Ernteerträge einiger unserer

wichtigsten Kulturpflanzen erfahren haben, ist bereits auf S. 26 gezeigt worden. Freilich darf man hieraus nicht folgern, daß sich durch reichliche Zuführung von Kunstdüngemitteln die Erträge ins unermeßliche steigern lassen. Bei einem derartigen Verfahren würde bald ein Punkt erreicht werden, bei dem die Anwendung der Kunstdüngemittel unrentabel wird. Denn die Landwirtschaft ist dem „Gesetz vom Minimum" unterworfen, das kurz folgendes besagt: Das Gedeihen der Pflanzen und damit auch die Höhe der Ernte wird von demjenigen Wachstumsfaktor (Pflanzennährstoff, aber auch Wärme und Licht) bestimmt, der jeweilig in geringster Menge vorhanden ist.

Statistik.

Welterzeugung an natürlichen Phosphaten (in *t*)

Jahr	t	Jahr	t	Jahr	t
1903	2 434 000	1911	6 055 000	1920	6 834 554
1904	2 462 000	1912	6 900 000	1921	4 824 315
1905	3 956 000	1913	7 180 753	1922	6 112 996
1906	4 116 000	1915	4 051 567	1923	7 031 897
1907	4 738 000	1916	4 693 648	1924	7 702 148
1908	5 317 000	1917	4 601 833	1925	8 862 663
1909	5 012 000	1918	4 103 552	1926	9 134 837
1910	5 345 000	1919	4 150 572		

Von dem Weltverbrauch an Rohphosphat (1000 *t*) entfallen auf.

	1913	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926
Frankreich	1100	1086	776	1285	1501	1506	1488	1623
England	470	584	310	311	338	430	387	321
Belgien	276	171	193	217	316	380	450	545
Spanien	257	300	307	177	356	390	458	491
Portugal	55	34	51	31	34	111	56	64
Italien	529	444	561	865	700	771	872	904
Schweiz	18	15	9	17	13	90	18	25
Schweden	165	155	72	65	134	88	156	116
Dänemark	–	78	22	36	92	134	136	144
Holland	192	125	124	111	219	464	318	344
Deutschland[1]	1025	125	316	287	273	317	467	415
Österreich-Ungarn	162	10	8	4	23	61	49	71
Polen(Tschechei)Jugoslawien	88	60	69	80	225	263	313	279
Balkan	18	6	5	6	11	12	22	22
	4355	3193	2823	3492	4235	5017	5190	5364
Afrika	31	34	33	18	64	81	140	206
Amerika	1778	2383	894	–	2199	2092	2662	2313
Südsee-Asien	575	701	347	676	658	731	823	1168
	6739	**6311**	**4097**	**4186**	**7156**	**7921**	**8815**	**9051**

Deutschlands[1] Einfuhr von Rohphosphaten nach Herkunftsländern (in 1000 *t*).

	1913	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927
Algier	115	–	–	26	43	1	52	55	60	104
Belgien	9	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Curaçao	5	–	18	14	17	4	26	22	21	24
Florida	498	18	96	183	189	182	217	192	102	128
Frankreich	9	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Marokko	–	–	–	–	–	–	3	66	72	105
Norwegen	–	1	–	–	–	–	–	–	–	–
Südsee	190	–	–	38	35	5	–	–	–	–
Tunis	199	–	–	45	35	–	6	12	14	48
	1025	19	114	306	289	192	304	347	269	409

[1] Die Zahlen stimmen mit denen der vorangehenden Tabelle nicht genau überein, weil offenbar in verschiedenen Jahren beträchtliche Lager vorhanden waren.

Phosphatförderung (in 1000 t) in einigen wichtigen Ländern.

Land	1903	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926
Amerika	1606	1865	2014	2625	2530	2303	4169	2097	2456	3055	2913	3537	3261
Tunis	352	1384	1695	999	819	815	1075	1828	2117	2338	2391	2537	2723
Algier	320	225	389	305	189	276	456	402	489	467	681	815	857
Frankreich	475	145	25	–	–	103	125	114	136	178	203	266	253
Belgien	184	16	77	138	61	91	133	55	67	60	–	–	–
Oceanien	724	262	235	266	231	257	401	59	490	455	612	586	604
Verschiedene Länder	31	151	256	267	271	298	474	267	355	477	903	1160	1435

Weltproduktion an Superphosphaten[1] (in 1000 t).

Jahr		Jahr		Jahr		Jahr	
1900	4620	1905	6281	1910	9 604	1923	10 114
1901	4632	1906	6463	1913	11 168	1924	10 819
1902	4889	1907	8003	1920	10 556	1925	12 194
1903	5130	1908	9158	1921	6 607	1926	12 005
1904	5863	1909	8710	1922	9 199	1927	14 500

Superphosphatproduktion in 1000 t, getrennt nach den wichtigsten Erzeugungsländern.

Jahr	Amerika	Frankreich	Deutschland	England	Italien	Belgien	Niederlande	Schweden	Spanien	Rußland
1903	1452	1053	765	655	392	208	–	43	57	51
1910	2858	1634	1353	756	806	349	–	144	208	88
1913	3248	1920	1818	820	972	450	346	184	225	158
1914	3785	1600	–	–	925	500	350	188	220	–
1915	2533	600	1100	685	911	–	100	155	194	–
1916	–	350	550	632	838	–	40	123	315	–
1917	5300	243	280	495	489	–	44	75	211	–
1918	5060	292	180	595	415	–	11	50	127	–
1919	2377	1082	96	547	714	51	62	129	136	–
1920	5832	1843	280	563	627	300	190	185	371	–
1921	3160	1404	450	388	850	347	194	134	542	5
1922	2529	2133	550	531	880	391	302	126	462	7
1923	3055	2215	365	394	1100	375	380	155	562	20
1924	2949	2304	580	439	1340	384	482	178	696	26
1925	3348	2381	660	407	1465	–	–	240	723	65
1926	3446	2430	696	364	1584	–	–	–	828	93

Die Produktion von Österreich betrug 1923 7000 t und stieg auf 26 000 t im Jahre 1926.

Die Einfuhr von Superphosphat in Deutschland erfolgt hauptsächlich aus Belgien und den Niederlanden, die Hauptausfuhr bis 1913 ging hauptsächlich nach Rußland mit etwa 100 000 t.

Seit 1923 hat Deutschlands Ein- und Ausfuhr von Superphosphat betragen (in 1000 t):

	Einfuhr	Ausfuhr		Einfuhr	Ausfuhr
1923	10	18	1926	62	80
1924	18	22	1927	89	80
1925	39	45			

Thomasschlacke.

Die Welterzeugung an Thomasmehl betrug 1900 1 561 000 t und stieg auf 4 144 000 t im Jahre 1912.

Deutschlands Ein- und Ausfuhr an Thomasschlacke betrug in 1000 t:

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	Jahr	Einfuhr	Ausfuhr
1913	441	689	1924	517	20
1920	40	4	1925	704	76
1921	384	–	1926	886	43
1922	277	3	1927	1036	237
1923	53	6			

Die Einfuhr erfolgt hauptsächlich aus Frankreich und Belgien, die Ausfuhr bis 1913 meist nach Rußland, Niederlande und Österreich-Ungarn, 1925 fast ausschließlich nach den Niederlanden.

[1] Die Weltproduktion hatte im Jahre 1927 einen Wert von etwa 1 Milliarde Goldmark (*Chemische Ind.* **1928**, 1194, wo sich weitere detaillierte Angaben über die Produktion in den einzelnen Ländern finden).

Gewinnung von Thomasschlacken (in 1000 t) nach Ländern.

Jahr	Deutsches Reich[1]	Saargebiet[2]	Elsaß-Lothringen[3]	Groß-britannien	Frankreich[4]	Belgien	Luxemburg	Schweden	Polen
1913	2280	393	482	404	730	655	250	18,4	–
1914	1768	254	316	480	–	578	256	17,0	–
1915	1408	184	280	495	–	–	244	18,9	–
1916	1650	223	334	508	–	–	322	13,3	–
1917	1616	211	335	575	70	–	275	12,2	–
1918	1199	180	–	556	65	–	144	13,2	–
1919	692	–	188	519	268	380	90	11,7	–
1920	725	–	256	585	332	380	138	9,4	–
1921	987	–	203	210	383	325	179	5,1	–
1922	1179	206	284	306	589	475	325	7,3	40
1923	526	165	255	340	574	348	285	4,5	40
1924	1065	223	439	308	1013	443	441	8,3	27
1925	1303	250	498	269	1165	500	466	6,8	21
1926	1413	298	–	188	1224	–	522	12,4	72

Deutschlands Ein- und Ausfuhr in **Knochenmehl** (in 1000 t, Wert in 1000 RM.):

Jahr	Einfuhr	Wert	Ausfuhr	Wert
1913	16	–	29	–
1920	2	–	0,5	–
1922	9	–	2	–
1923	5	629	1	129
1924	7	846	3	322
1925	11	1385	16	1712
1926	4	470	25	2997
1927	11	1127	24	2809

Die Gewinnung von **Guano** in Peru hat betragen (in 1000 t):

Jahr		Jahr		Jahr	
1905	68	1913	73	1920	68
1906	59	1914	79	1921	63
1907	82	1915	60	1922	87
1908	49	1916	54	1923	133
1909	28	1917	81	1924	161
1910	32	1918	74	1925	147
1911	69	1919	50	1926	80
1912	72				

Weltproduktion an Kalisalzen in 1000 t K_2O.

Jahr	Deutschland[5]		Frankreich	Polen	Ver. Staaten von Amerika	Indien[6]
	a	*b*				
1913	1252	1004	–	0,2	–	15,3
1914	933	824	–	–	–	16,1
1915	785	625	–	–	1	18,8
1916	965	832	–	–	9	26,1
1917	986	961	–	–	29,6	22,5
1918	1005	958	–	–	49,7	25,9
1919	838	776	97	–	29,5	18,3
1920	1074	870	194	–	43,6	15,8
1921	933	867	145	2,7	9,2	13,7
1922	1302	1202	212	15	10,6	10,3
1923	1060	815	262	28	18,3	7,5
1924	895	775	270	22	20,8	–
1925	–	1147	310	–	23,1	–
1926	–	1015	–	–	–	–
1927	–	1150	–	–	–	–

Der Absatz von deutschem Kali an die Landwirtschaft stieg von 407 160 t im Jahre 1905 auf 903 759 t im Jahre 1912, u. zw. wurde etwa die Hälfte exportiert.

[1] Seit 1918 ohne Elsaß-Lothringen, seit 1919 ohne Saargebiet. — [2] Bis 1918 einschließlich bayrische Pfalz und bei Deutsches Reich inbegriffen. — [3] Bei Deutsches Reich inbegriffen bis 1917, ab 1919 bei Frankreich inbegriffen. — [4] Departement Mosel ab 1919 s. unter Elsaß-Lothringen.

[5] *a* Gesamtproduktion an handelsfertigen Salzen; *b* Absatz an die Landwirtschaft im In- und Ausland. — [6] Kalisalpeter roh.

Welterzeugung an N-haltigen Düngemitteln.

Vgl. dazu Bd. I, 413, Abb. 147, sowie über den Verbrauch Bd. III, 51.

Geschätzte Stickstoff-Düngemittel-Erzeugung aller Kulturstaaten in t N im Jahre 1927/28[1].

			N im ganzen	N als Ammoniak-stickstoff (NH_3)	N als Salpeter-stickstoff (HNO_3)	N als Cyan-Amidstickstoff (CN_2H_2)
1. Deutschland	aus Kokereien	96 000	700 000	481 000	124 000	95 000
	synthetisch	604 000				
2. England	aus Kokereien	84 000	144 000	144 000	–	–
	synthetisch	60 000				
3. Frankreich	aus Kokereien	20 000	70 000	45 000	10 000	15 000
	synthetisch	50 000				
4. Belgien	aus Kokereien	15 000	24 000	21 600	2 400	–
	synthetisch	9 000				
5. Niederlande	aus Kokereien	7 000	7 000	7 000	–	–
	synthetisch	–				
6. Schweden	aus Kokereien	2 000	8 000	2 000	–	6 000
	synthetisch	6 000				
7. Norwegen	aus Kokereien	–	30 000	–	18 000	12 000
	synthetisch	30 000				
8. Polen	aus Kokereien	3 000	28 000	3 000	–	25 000
	synthetisch	25 000				
9. Jugoslawien	aus Kokereien	2 000	6 000	2 000	–	4 000
	synthetisch	4 000				
10. Tschechoslowakei	aus Kokereien	2 000	7 000	2 000	–	5 000
	synthetisch	5 000				
11. Italien	aus Kokereien	4 000	44 000	20 000	4 000	20 000
	synthetisch	40 000				
12. Spanien	aus Kokereien	2 000	2 000	2 000	–	–
	synthetisch	–				
13. Ver. Staaten	aus Kokereien	100 000	130 000	128 000	–	2 000
	synthetisch	30 000				
14. Canada	aus Kokereien	4 000	28 000	4 000	–	24 000
	synthetisch	24 000				
15. Chile; aus natürlichen Lagern		420 000	420 000	–	420 000	–
16. Japan	aus Kokereien	10 000	29 000	10 000	–	19 000
	synthetisch	19 000				
17. Australien	aus Kokereien	2 000	2 000	2 000	–	–
	synthetisch	–				
			1 679 000	873 600 52%	578 400 34%	227 000 14%

Über die Erzeugung von Salpeter s. Natriumnitrat, über den Verbrauch s. Bd. I, 413.

Welterzeugung an Kalksalpeter und Norgesalpeter[2] (in 1000 t):

Jahr		Jahr		Jahr	
1903	0,02	1910	25	1922	156
1904	0,5	1911	25	1923	163
1905	1,6	1912	51	1924	147
1907	15	1913	73	1925	295
1908	15	1920	148	1926	428
1909	25	1921	130	1927	587

Welterzeugung an Kalkstickstoff[3] (in 1000 t).

1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1919	1920	1921	1922	1927
0,5	2,2	8,3	16	30	52	95	139	317	431	393	436	900

Welterzeugung an Ammoniumsulfat (in 1000 t).

Die Erzeugung von 1896–1925 vgl. Bd. I, 454.

[1] Niederschrift über die 74. Sitzung über allgemeine Düngerangelegenheiten im Preußischen Landwirtschaftsministerium (10. Februar 1928).

[2] S. auch Bd. III, 51, $Ca(NO_3)_2$.

[3] Über den Verbrauch in der deutschen Landwirtschaft s. Bd. III, 36.

Preisbewegung der Handelsdünger.

Es kosten je 1 *kg* N[1], K_2O[2], P_2O_5 in Deutschland in RM.

Düngemittel	1890 bis 1894[2]	1895 bis 1899[3]	1900 bis 1905[3]	1910	1913	1924/25[4]	1925/26	1926/27	1927/28
Chilesalpeter[5]	1,12	0,975	1,166	1,14	1,38	1,46	1,45	1,51[6]	1,42[6]
Norgesalpeter	–	–	–	1,32	1,37	1,62	1,41	–	–
Schwefelsaures Ammoniak	1,05	1,05	1,12	1,13	1,32	1,10	1,04	0,96	0,90
Kaliammonsalpeter[7]	–	–	–	–	–	1,10	1,04	0,96	0,90
Leunasalpeter	–	–	–	–	–	1,10	1,04	0,96	0,90
Salzsaures Ammoniak	–	–	–	–	–	1,10	1,04	0,96	0,83
Kalkstickstoff	–	–	–	1,05	1,14	1,00	0,94	0,88	0 83
Harnstoff	–	–	–	–	–	–	1,23	0,96	0,90
Kalksalpeter	–	–	–	–	–	–	1,20	1,15	1,13
Natronsalpeter	–	–	–	–	–	1,30	1,30	1,25	1,23
Kalkammon	–	–	–	–	–	–	–	–	0,88
Nitrophoska I je 100 *kg*	–	–	–	–	–	–	–	27,–	26,–
„ II „ 100 „	–	–	–	–	–	–	–	25,50	24,50
„ III „ 100 „	–	–	–	–	–	–	–	–	26,00
Superphosphat	0,523	0,348	0,341	0,30	0,33	0,44	0,43	0,38	0 36
Thomasphosphatmehl	0,22	0,237	0,234	0,25	0,245	0,266	0,297	0,263	0,24
Rhenaniaphosphat	–	–	–	–	–	0,35	0,35	0,35	0,35
Präcipitat	Die Preise sind etwa die gleichen wie für Superphosphat-P_2O_5								
Carnallit; mind. 9% K_2O, ab 1910 9–11% K_2O	0,10	0,10	0,10	0,085	0,085	0,072	0,075	0,086	0,097
Kainit; mind. 9% K_2O, ab 1910 Kainit Hartsalz, 12–15% K_2O	0,121	0,121	0,121	0,100	0,100	0,086	0,090	0,100	0,108
40er Kalidüngesalz, 38–42% K_2O	–	–	0,160	0,155	0,155	0,162	0,178	0,189	0,189
Chlorkalium, 80% KCl, ab 1926 50er Düngesalz	–	–	–	0,27	0,27	0,243	0,243	0,243	0,243
Schwefelsaures Kali, 90% K_2SO_4, 48% K_2O	0,342	0,342	0,338	0,35	0,35	0,312	0,312	0,312	0,312
Schwefelsaure Kalimagnesia, 48% K_2SO_4 (26% K_2O)	0,319	0,315	0,308	0,31	0,31	0,288	0,288	0,288	0,288

Literatur: M. BARTH, Die künstlichen Düngemittel. Berlin 1893. – C. BOSCH, Jahrb. d. Halleschen Verb. f. Erforsch. mitteldeutsch. Bodenschätze. Halle 1919. H. 1, S. 130. Verh. Deutscher Naturforscher und Ärzte. Nauheim 1920. – V. BRAUN und DADE, Arbeitsziele der deutschen Landwirtschaft nach dem Kriege. Berlin 1918. – H. BRENEK, Das Rhenania-Phosphat. Berlin 1925. – J. BUEB, *Chemische Ind.* **1926**, 410, 1098; *Chem.-Ztg.* **1926**, 999. – N. CARO, *Chemische Ind.* **1927**, 181; *Chem.-Ztg.* **1926**, 999. – W. COHN, Die künstlichen Düngemittel. Braunschweig 1883. – FR. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen. – R. GREVE, Die künstlichen Stickstoffdüngemittel. Berlin 1920. – GROSSMANN, Ernährung der Pflanzen. – V. GRUEBER, Die Superphosphatfabrikation. Halle a. S. 1905, 1907. – E. HASELHOFF und E. BLANCK, Lehrbuch der Agrikulturchemie II. Berlin 1928. – HEIDEN, Düngerlehre. – R. HEINRICH und O. NOLTE, Dünger und Düngen. Berlin 1922. – F. HONCAMP, Die Stickstoffdünger. Berlin 1920. – A. KADEL, Was soll der Landwirt von den künstlichen Düngemitteln wissen? Darmstadt 1926. – H. KAPPEN, Die physiologische Reaktion der Düngemittel. Berlin. – W. KLEBERGER, Grundzüge der Pflanzenernährungslehre und Düngerlehre. Hannover 1927. – C. KRAUCH, *Stahl u. Eisen.* **1927**, Nr. 27. – P. KRISCHE, Die Untersuchung und Begutachtung von Düngemitteln. – E. LINTER und A. MÜNZINGER, Kalkstickstoff als Düngemittel. Berlin 1915. – A. MAYER, Lehrbuch der Agrikulturchemie II, 2. Die Düngerlehre. Heidelberg 1924. – L. MEYN, Die natürlichen Phosphate. Leipzig und Halle 1873. – S. PICK, Die künstlichen Düngemittel. Wien 1878–1898. 1.–3. Aufl. – P. PARRISH und A. OGLIVIE, Artificial fertilisers. London, Bern 1927. – MOSSNER, Handbuch der internationalen Stickstoff- und Superphosphatindustrie. Berlin 1927. – RAMM, CARO, HABER, SOHN, Aus Luft durch Kohle zum *N*-Dünger. Oldenburg 1920. – L. SCHUCHT, Die Fabrikation des Superphosphats. 4. Aufl. 1926. – M. ULLMANN, Die wasserlösliche Phosphorsäure. Hamburg 1893; derselbe, Die deutsche chemische Düngerindustrie. 1905. – E. REINAU, Praktische Kohlensäuredüngung in Gärtnerei und Landwirtschaft. Berlin 1927. – R. SCHARRER und A. STROBEL, Über die Löslichkeit, Aufschließbarkeit und Bewertung der verschiedenen Formen der Phosphorsäure und der phosphorsäurehaltigen Düngemittel. (Sehr ausführliche Arbeit mit außerordentlich eingehenden Literaturhinweisen. *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 953 ff. [1925]). – THAA und MÜLLER, Die Phosphorsäure. Hamburg 1926. – TH. WAAGE, Düngemittelbuch. Berlin 1924. – AUG. WIESNER, Thomasschlacke. Wien 1896. – P. WAGNER, Lehrbuch der Düngerfabrikation. Braunschweig 1877; derselbe, Anwendung künstlicher Düngemittel. Berlin 1926. – P. WEICKSEL, Super-

[1] Bei Bezug in ganzen Wagenladungen frachtfrei jeder deutschen Bahnstation ohne Verpackung. – [2] Für landwirtschaftliche Verwendung. – [3] Durchschnittszahlen. – [4] Düngejahr vom 1. Juni bis 31. Mai, jetzt 1. Juli bis 30. Juni. – [5] Großhandelspreis einschließlich Sack cif Hamburg. – [6] Der Preis für Salpeter schwankt 1926/27 zwischen RM. 1,35–1,68 und 1927/28 zwischen RM. 1,29–1,55. – [7] K_2O wird besonders berechnet.

phosphat auf dem Weltmarkt. 1929. – G. WICHERN, Bericht über die Fortschritte in der Düngemittel-Industrie in den Jahren 1921–1924 *Chem.-Ztg.* **1925**, S. 885–886 und 893–895. – F. WOHLTMANN, Jahrbuch d. Halleschen Verb. Halle 1919. H. 1, S. 117. – WOLFF's Düngerlehre. Berlin 1926. – A. v. NOSTITZ und I. WEIGERT, Die künstlichen Düngemittel. Stuttgart 1928. – INSTITUT INTERNATIONAL D'AGRICULTURE, Rom, Annuaire international de statistique agricole 1922, 1925/26 und 1926/27. – Wirtschaftliches und Rentabilität: Ammoniak, Bd. **I**, 427. – Zeitschriften: Fortschritte der Landwirtschaft. Berlin. – Futter- und Düngemittelindustrie. Magdeburg. – Kunstdünger- und Leimindustrie. Berlin. – Mitteilungen der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft. Berlin. – Saaten-, Dünger und Futtermittelmarkt. – Die Phosphatindustrie, Intern. Wochenschrift, Amsterdam. – Superphosphate. Hamburg. – Ztschr. f. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde. Berlin. – Zentralblatt f. d. Kunstdüngerindustrie. Frankfurt a. M. – MENTZEL und v. LENGERKE, Landwirtschaftl. Kalender. Berlin 192?. *L. Seidler.*

Duotal (*I. G.*), Guajacolcarbonat, hergestellt nach *D. R. P.* 58129 durch Überführen von Guajacol in das Carbonat. Weiße Krystalle, unlöslich in Wasser, wird im Darm gespalten. Anwendung gegen Tuberkulose. Tabletten 0,3–0,5 *g*. *Dohrn.*

Duralumin s. Aluminiumlegierungen, Bd. **I**, 261. *E. H. Schulz.*

Duranametall ist ein Sonder-Messing, ähnlich dem Deltametall (s. dort und unter Messing), das als Sonderzusätze Eisen, Aluminium und Zinn enthält. Als Beispiele für die verschieden ausgebildeten Festigkeitseigenschaften seien angeführt:

Art	Zugfestigkeit *kg/mm²*	Streckgrenze *kg/mm²*	Dehnung %
Weicher Guß	42–52	18–20	25–33
Harter „	70	35	20
Geschmiedet	67	50	18

Duranametall soll großen Korrosionswiderstand, insbesondere gegen Seewasser, besitzen. *E. H. Schulz.*

Duriron ist eine Silicium-Eisen-Legierung mit 15% Silicium, die sehr säurefest ist (s. säurebeständige Legierungen). *E. H. Schulz.*

Durol, 1,2,4,5-(s-)Tetramethylbenzol, kommt im Steinkohlenteer vor (K. F. SCHULZE, *B.* **18**, 3032 [1885]; **20**, 409 [1887]) und ist auch im Urteer in geringer Menge nachgewiesen worden (O. KRUBER, *B.* **57**, 1008 [1924]). Es stellt eine campherähnlich riechende, blätterige Krystallmasse oder monokline Krystalle vom *Schmelzp.* 79,5° dar. *Kp* 193–195°. $D_4^{81,3}$ 0,8380.

[Formel: Benzolring mit CH_3-Gruppen in 1,2,4,5-Stellung]

Die Substanz sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwerer in kaltem Eisessig. Mit Chloranil und Bromanil bildet sie charakteristische Doppelverbindungen (P. PFEIFFER, *A.* **404**, 6, 7, 17, 18 [1914]). Die Oxydation liefert unter anderem Pyromellithsäure, $C_{10}H_6O_8$. Genaue Untersuchung des Kohlenwasserstoffs s. R. WILLSTÄTTER und H. KUBLI (*B.* **42**, 4151 [1909]). Durol kann in das isomere 1,2,3,4-Tetramethylbenzol (Prehnitol) umgelagert werden (O. JACOBSEN, *B.* **19**, 1209 [1886]; V. MEYER und W. MOLZ, *B.* **30**, 1278 [1897]). Zur Darstellung leitet man bei 80–85° Chlormethyl durch ein Gemisch von 5 Tl. o- oder p-Xylol oder Pseudocumol und 1 Tl. Aluminiumchlorid (O. JACOBSEN, *B.* **14**, 2629 [1881]). Die Verbindung ist z. Z. ohne technisches Interesse. *G. Cohn.*

Düsen, Streudüsen sind Apparate zur Zerstäubung, d. h. zur Zerteilung von Flüssigkeiten in mehr oder weniger feine Tröpfchen. Sie heben also die Kohäsion auf und benötigen umso größeren Kraftaufwand, je mehr sich die Tröpfchen der Staubfeinheit nähern. Der Kraftaufwand ist erforderlich zur Erzielung einer gewissen, meist ziemlich beträchtlichen Geschwindigkeit in der Austrittsöffnung unmittelbar vor der Tröpfchenbildung. Man unterscheidet hauptsächlich 2 Gruppen von Streudüsen, 1. solche, bei denen die zu zerstäubende Flüssigkeit selbst unter Druck gesetzt wird, und 2. solche, bei denen ein unter Druck gesetztes Medium die Zerstäubung herbeiführt. Die Zerstäubungsapparate, bei denen durch mechanische Rotation der Flüssigkeit diese sich in Tröpfchen verwandelt, werden hier nicht besprochen, da sie nicht zu den Düsen gerechnet werden können.

Bei der ersten Gruppe der Düsen wird bereits durch das Aufprallen eines stark gepreßten Flüssigkeitsstrahles auf eine Fläche eine sehr weitgehende Zerteilung erhalten. Die Flüssigkeit wird aus ihrer Richtung plötzlich abgelenkt und

zerfällt hierdurch in Tröpfchen verschiedener Größe, die sich von der Aufprallstelle nach allen Richtungen ausbreiten, u. zw. umso weiter, je feiner sie sind. Man kann daher durch Einschaltung einer rohr- oder schalenförmigen Auffangevorrichtung die gröberen Tröpfchen zur Ausscheidung bringen und nur die allerfeinsten der Verwendungsstelle zuführen. Die Zerstäubung geht übrigens nicht nur im Luft- oder Gasraum vor sich, sondern auch in Flüssigkeiten, was für viele Reaktionen sehr beachtenswert ist.

Die Gestalt der Tröpfchenfläche hängt von der Form der Prallfläche ab; ist diese konkav (Prallteller), so ergeben die Tröpfchen einen dem Strahl zugekehrten Kegelmantel, der in dem Maße in eine ebene Fläche übergeht, wie die Prallfläche eben, konvex (auch kugelförmig) oder spitz ist.

Die Prallfläche wird gewöhnlich durch einen mit der Düsenöffnung verbundenen schmalen Arm gehalten, der dem Flüssigkeitsstaub kein wesentliches Hindernis entgegensetzt. Dieser Arm dient meist auch zur Einstellung des Abstandes der Prallfläche von der Düsenmündung. Düsen dieser Art werden von GEBR. KÖRTING A.-G., Körtingsdorf, für Wasserzerstäubung in Schwefelsäurekammern hergestellt. Die Wasserleitung muß möglichst 6 *Atm.* Überdruck haben; bei nicht vollständig klarem Wasser tritt leicht Verstopfung der Düse ein, die mitunter nur 0,5 *mm* Bohrung hat.

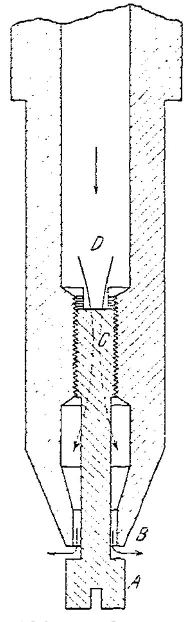
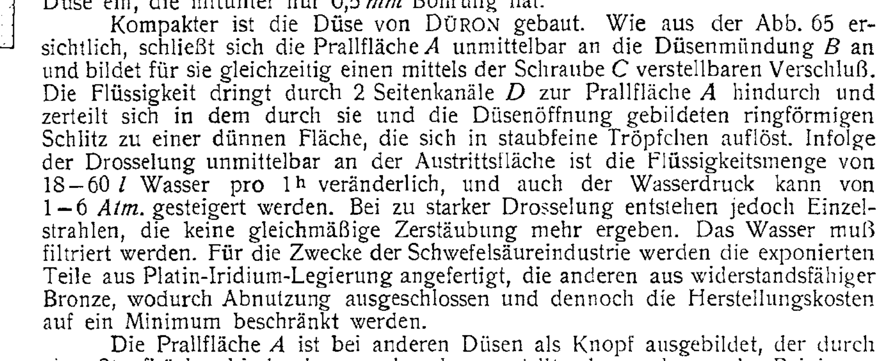
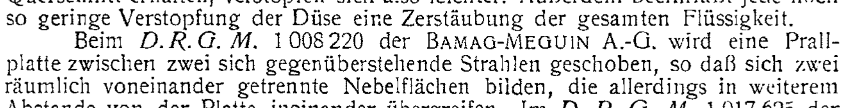


Abb. 65. Streudüse von DÜRON.



Kompakter ist die Düse von DÜRON gebaut. Wie aus der Abb. 65 ersichtlich, schließt sich die Prallfläche *A* unmittelbar an die Düsenmündung *B* an und bildet für sie gleichzeitig einen mittels der Schraube *C* verstellbaren Verschluß. Die Flüssigkeit dringt durch 2 Seitenkanäle *D* zur Prallfläche *A* hindurch und zerteilt sich in dem durch sie und die Düsenöffnung gebildeten ringförmigen Schlitz zu einer dünnen Fläche, die sich in staubfeine Tröpfchen auflöst. Infolge der Drosselung unmittelbar an der Austrittsfläche ist die Flüssigkeitsmenge von 18–60 *l* Wasser pro 1 h veränderlich, und auch der Wasserdruck kann von 1–6 *Atm.* gesteigert werden. Bei zu starker Drosselung entstehen jedoch Einzelstrahlen, die keine gleichmäßige Zerstäubung mehr ergeben. Das Wasser muß filtriert werden. Für die Zwecke der Schwefelsäureindustrie werden die exponierten Teile aus Platin-Iridium-Legierung angefertigt, die anderen aus widerstandsfähiger Bronze, wodurch Abnutzung ausgeschlossen und dennoch die Herstellungskosten auf ein Minimum beschränkt werden.

Die Prallfläche *A* ist bei anderen Düsen als Knopf ausgebildet, der durch eine Stopfbüchse hindurch von oben her verstellt oder auch zwecks Reinigung ganz geöffnet wird. Denn bei der feinen Austrittsöffnung muß durchaus reine Flüssigkeit benutzt werden, die keine Absätze hinterläßt. Anderenfalls werden Siebe möglichst unmittelbar der Düse vorgeschaltet, meist leicht zugängliche Metall- oder Schwammsiebe, die die Unreinigkeiten zurückhalten. An Stelle der festen Prallfläche kann man einen zweiten axialen, entgegengesetzt gerichteten Strahl zur Zerteilung benutzen, doch müssen die beiden Düsenöffnungen den halben Querschnitt erhalten, verstopfen sich also leichter. Außerdem beeinflußt jede noch so geringe Verstopfung der Düse eine Zerstäubung der gesamten Flüssigkeit.



Beim *D. R. G. M.* 1 008 220 der BAMAG-MEGUIN A.-G. wird eine Prallplatte zwischen zwei sich gegenüberstehende Strahlen geschoben, so daß sich zwei räumlich voneinander getrennte Nebelflächen bilden, die allerdings in weiterem Abstande von der Platte ineinander übergreifen. Im *D. R. G. M.* 1 017 625 der STEATIT-MAGNESIA-A.-G. treffen 2 Flüssigkeitsstrahlpaare etwa im Winkel von 90° zusammen und zerstäuben die Flüssigkeit zu Nebelwänden.

PICK und EHRENBERG & Co. (*D. R. P.* 86929) sehen ebenfalls von einer Prallfläche ab und führen die Flüssigkeit unter starker Beschleunigung durch eine unmittelbar vor der Mündung gelagerte ebene Fläche radial zusammen. Die Flüssigkeitsteilchen stoßen hierbei mit großer Kraft gegeneinander und zerstäuben beim Austritt aus der Düse. BEHRENS (*D. R. P.* 206 871) benutzt an Stelle der ebenen Fläche eine der Mündung vorgelagerte Kugel. Bei beiden Patenten handelt es sich um Verdopplung des Richtungswechsels gegenüber der Düse DÜRONS, also um eine Steigerung des Zerstäubungseffekts.

Die Aufprallfläche liegt zentrisch gegenüber der Düsenmündung; bei schräger Richtung zum Strahl, z. B. bei Rasenbesprengungsmundstücken, ist die Zerstäubung ungleichmäßig. Die Düsenmündungen werden infolge der überaus großen Geschwindigkeit der Flüssigkeit besonders leicht abgenutzt, sie werden daher meist auswechselbar vorgesehen.

Die Zerstäubung der unter Druck gesetzten Flüssigkeit läßt sich ferner durch Rotation des austretenden Strahles erreichen. Ist diese genügend groß, so zerreißt er unter Einwirkung der Zentrifugalkraft in allerfeinste Tröpfchen, die umso weiter geschleudert werden, je feiner sie sind. Die Rotation wird z. B. in der Weise erzeugt, daß die Flüssigkeit in eine zylindrische oder konische Kammer, in deren Achse die Mündung liegt, tangential eintritt.

LECHLER läßt in eine zylindrische Kammer *A* einen Strahl *B* tangential einströmen (Abb. 66), der die Flüssigkeit in heftige Drehung versetzt und sie beim Austritt aus dem Mundstück *C* durch die Zentrifugalkraft in feine Tröpfchen zerreißt. Als Flüssigkeitsdruck genügt bereits 1 *Atm.*, falls nicht auf besondere Feinheit der Zerstäubung Wert gelegt wird. Die Wirkung läßt sich durch einen Prallteller vor der Mündung verstärken, doch müssen die sich niederschlagenden Tröpfchen abgeleitet werden. Auch die DEUTSCHEN TON- UND STEINZEUGWERKE A.-G., Charlottenburg, stellen einen Zerstäuber mit tangentialer Einführung der Flüssigkeit her, der in Abb. 67 dargestellt ist. Die Flüssigkeit zerfällt in mehrere Tangentialstrahlen *A*, die von einem Ringkanal *B* abzweigen. Die Kammer *C* ist konisch, wodurch die Drehung beim Vordringen zur Mündung *D* beschleunigt wird. Mundstück *D* sowie Deckel *E* sind leicht abmontierbar. Für den Betrieb der Schwefelsäurekammer werden die Düsen noch mit Kappe *F* zum Einsetzen in die Kammerdecke versehen. Das Wasser muß filtriert werden, damit es die engen Kanäle nicht verstopft. Übrigens lassen sich diese durch Rückwärtsspülung oder biegsame Drähte reinigen.

Der bekannteste Zentrifugalzerstäuber ist der von GEBR. KÖRTING A.-G., Körtingsdorf, hergestellte (Abb. 68). Die Drehung des Strahles wird bei ihm durch einen axialen Stift *A* mit Spiralgang *B* hervorgebracht, welcher sich an die konische Wandung der Düse *C* durch den Flüssigkeitsdruck festpreßt und daher die Flüssigkeit zwischen Stift *A* und Wandung *C* zu immer schnellerer Drehung zwingt, bis beim Austritt *D* der Strahl sich in feinen Staub auflöst. Die SCHLICKsche Düse (*D. R. P.* 345 467, 455 518, 446 705, 447 053 und *D. R. G. M.* div.) besitzt einen herausschraubbaren oder verstellbaren Hohlkern, aus dem die Flüssigkeit in einen Ringraum übertritt, den sie durch schlitzförmige, sich

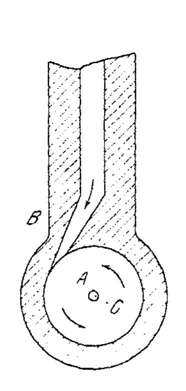


Abb. 66. Zerstäuber nach LECHLER.

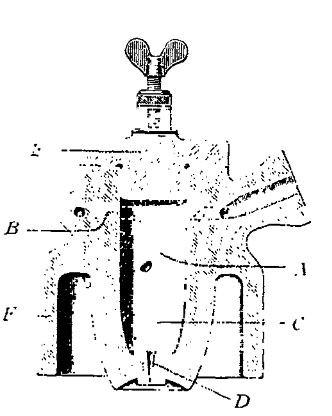


Abb. 67. Zerstäuber der DEUTSCHEN TON- UND STEINZEUGWERKE A.-G., Charlottenburg.

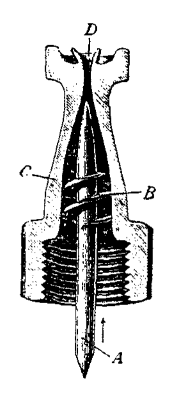


Abb. 68. Zentrifugalzerstäuber von GEBR. KÖRTING A.-G.

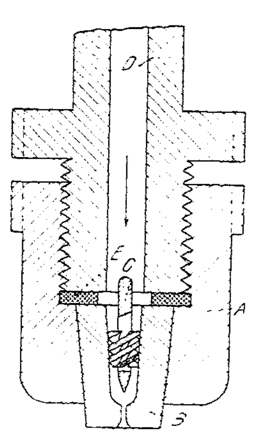


Abb. 69. Zerstäuber für Schwefelsäurebetrieb.

verengende, tangentiale Treibkanäle verläßt, um unmittelbar zur Austrittsöffnung zu gelangen. Hier treffen die einzelnen tangentialen Strahlen mit größter Geschwindigkeit zusammen und ergeben daher eine äußerst feine Zerstäubung. Besondere Vorkehrungen sind getroffen, um bei Verstellung der Düsenöffnung gleichzeitig die tangentialen Gänge anzupassen und etwa abgeschiedene Unreinigkeiten wegzuspülen. Die Herstellerin behauptet, bei ihrer feinsten Zerstäubung sogar Ionisationserscheinungen festgestellt zu haben. Über die Sprühdüsen der SPRAY ENG. CO., Boston s. *Chem. Apparatur* **15**, 283.

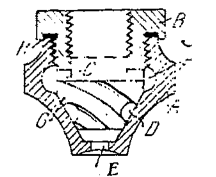
Gewöhnlich sind 6 *Atm.* Überdruck erforderlich; aber durch passende Wahl der Zahl, Länge, Steilheit und des Querschnitts der Spiralgänge hat man es in der Hand, auch bei geringerem Druck feine Zerstäubung zu erzielen. Auch die Gestalt der Düse selbst sowie ihre Mündung ist von großem Einfluß darauf. Hiervon hängt auch der Streuwinkel ab. Man unterscheidet Flach- und Steildüsen; erstere dienen zur Befeuchtung von Flächen, letztere von Rohrquerschnitten. Die Leistung der Zentrifugaldüsen kann nur in engen Grenzen durch Drosselung bzw. Druckerhöhung verändert werden, da bei zu geringem Druck die Drehung zu stark sinkt und bei zu starkem Druck die Mündung zu klein ist. Man hilft sich bei veränderlicher Flüssigkeitsmenge durch leicht auswechselbare Düsenkörper mit Spiralstift, wie solche auch für ätzende Gase oder Flüssigkeiten gebraucht werden.

Die Abb. 69 zeigt eine KÖRTINGsche Konstruktion für den Schwefelsäurebetrieb. *A* ist der Düsenkörper, z. B. aus Hartblei mit konischer Bohrung, in welcher das auswechselbare Mundstück *B* ruht. Gegen dieses preßt sich der Spiralstift *C*. Die Flüssigkeit läuft durch das Rohrstück *D* zu, das mit dem Düsenkörper *A* verschraubt wird und gleichzeitig mit der Einlage *E* gegen das Mundstück *B* abdichtet. Das Mundstück *B* wird für ätzende Substanzen aus Porzellan, Steinzeug, Glas, Quarzglas, Hartgummi u. dgl. angefertigt, der Spiralstift *C* aus Hartblei, Säurebronze, Platin, Hartgummi u. dgl.

LECHLER stellt (Abb. 70 und 71) Streudüsen ganz aus Steinzeug her, die im wesentlichen aus 2 Teilen bestehen, dem Mundstück *A* und dem Düsenkörper *B*, die miteinander verschraubt werden. Bei fester Verschraubung legt sich die Wandung von *B* fest an den unteren Teil von *A* mit der konischen Dichtung *G* an, welche Spiralrillen *D* zur Flüssigkeitsführung von den Durchbohrungen *C* des Ringraumes *F* zur Mündung *E* enthält. Ein weiterer Vorzug liegt in der Einstellbarkeit des Düsenkörpers *B* innerhalb des Mundstücks *A* vermittels Auflagescheiben *H*. Hierdurch kann die Wassermenge ohne wesentliche Beeinträchtigung der Zerstäubung verändert und auch bei Verstopfungen die Durchspülung erleichtert werden. Der Düsenkörper *B* kann auch aus Hartblei angefertigt werden.

Für ätzende Materialien ist auch der von HEINZ (*Chem. Apparatur* **1914**, 8) beschriebene POLEY-Zerstäuber bestimmt. Er besteht aus einem am unteren Ende verengten Glasrohr mit Glaseinsatzspirale, welches innerhalb einer Hartgummimuffe mit dem Flüssigkeitsdruckrohr verschraubt wird. Die Wassermenge ist 20 – 24 *l* stündlich bei 4 *Atm*. Da das äußere Glasrohr nur 1 *cm* Durchmesser hat, so entsteht bei der Kontrolle keine schädliche Öffnung in der Wandung. Verstopfungen lassen sich bei der Glasausführung leicht erkennen, das Risiko infolge von Bruch ist nach Aussagen der Verbraucher äußerst gering. Dazu kommt der billige Herstellungspreis infolge der einfachen Anordnung.

Die Schwierigkeit der Verstopfung bzw. Reinigung suchen die HARKORTschen BERGWERKE (*D. R. P.* 275 388) durch Verlegung der tangentialen Rillen in eine Kugelebene zu beheben (Abb. 72). *b* ist der Düsenkörper, dessen unterer Teil das Glasgefäß *k* und die Kugel *i* (vergrößert gezeichnet) aufnimmt. Das Glasgefäß *k* hat mehrere 3eckige Drallrillen, die nach der Mündung *l* zu verlaufen.



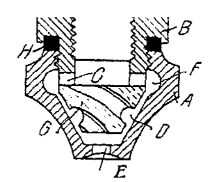
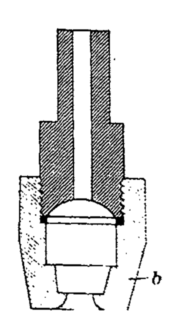


Abb. 70 und 71.
Streudüsen von P. LECHLER, Stuttgart.



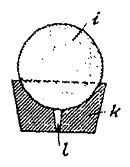
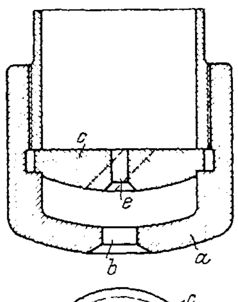


Abb. 72. Streudüse der HARKORTschen BERGWERKE.



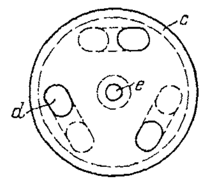


Abb. 73. Flüssigkeitsverteiler der *BASF* nach *D. R. P.* 332 438.
a Düsenboden; *b* Austrittsöffnung; *c* verstellbarer Innenboden; *d* Bohrungen; *e* zentrale Öffnung.

Diese ist größer als der Querschnitt jeder einzelnen Drallrille. Daher kann sich wohl eine Drallrille, nicht aber die Mündung *l* verstopfen. Tritt Verstopfung auf, so hebt sich die nunmehr einseitig gegen das Glasgefäß *k* gepreßte Kugel *i* von dieser ab, die Flüssigkeit strömt in vollem Strahl mitsamt den Unreinigkeiten durch *l* ab, und dann legt sich die Kugel wieder fest, und die Zerstreuung nimmt normalen Verlauf. Die Zerstäubung wird natürlich noch durch das Zusammenprallen der Teilströme unmittelbar vor der Mündung begünstigt, wie bei *D. R. P.* 206 871 beschrieben.

Die Zentrifugalzerstäuber benetzen einen Kreisring. Soll eine Fläche möglichst gleichmäßig bestäubt werden, so vereinigt man am einfachsten ein Bündel Düsen auf einer gemeinsamen Grundfläche, damit sich die einzelnen Kreisringe überdecken, oder erteilt der Düse eine Dreh- oder Pendelbewegung. Man kann aber auch die Düse selbst mit einer Vorrichtung versehen, welche die Zerstäubung auch auf den Innenkreis überträgt, indem man nämlich durch die hohle Spiralachse einen zweiten Strahl einführt (*Bamag, D. R. P.* 71453). Da aber dieser Strahl nur an seinen Rändern durch die Zentrifugalkraft beeinflußt wird, versieht KÖRTING (*D. R. P.* 66129) auch den Innengang mit Spiralwegen; FUSCH (*D. R. P.* 179 084) benutzt einen verstellbaren, mit Spiralen versehenen Innenkegel. Die *BASF* (*D. R. P.* 332 438) hat für die möglichst gleichmäßige Benetzung kreisförmiger Flächen eine Düse laut Abb. 73 hergestellt, bei der ein verstellbarer Innenboden *c* mit tangentialen Durchtritten *d* neben dem zentralen *e* versehen ist. Die hindurchtretende Flüssigkeit wird in ihrem ganzen Querschnitt der Zentrifugalwirkung, aber in verschiedenem Maße, ausgesetzt und ergibt daher eine flächenförmige Verteilung. Die Vorrichtung ist besonders für Reaktionstürme bestimmt, wo die Berieselungsflüssigkeit nicht allzufein verteilt wird, aber dafür auch keinem besonderen Druck ausgesetzt zu werden braucht. Es liegt nahe, das gleiche Prinzip auch für die eigentlichen Düsenzwecke auszugestalten. Auch der Aufgabe, die Leistungsfähigkeit der Zentri-

fugalzerstäuber in weiten Grenzen zu regeln, ist man verschiedentlich näher getreten. HALLER (*D. R. P.* 217 144) verwendet eine Schraube mit kleiner werdendem Gange, die durch Drehung die Gangbreite verstellt, REIF (*D. R. P.* 276 057) will das gleiche durch geteilte und verstellbare Schraubengänge erreichen, wovon der eine am oberen, der andere am unteren Mantel befestigt ist. Es werden also hier die Übergangsstellen der Gänge im Querschnitt verändert.

Die zweite Gruppe von Streudüsen bedient sich eines unter Druck gesetzten Mediums zur Zerstäubung der Flüssigkeit. Als solches Medium kann Luft, Gas, Dampf oder auch eine besondere Flüssigkeit dienen. Die zu zerstäubende Flüssigkeit wird hierbei injektorartig angesaugt oder, falls sie in einem druckdichten Gefäß sich befindet, der Stelle zugedrückt, wo sie von dem Zerstäubungsmedium erfaßt wird. So geschieht es meist bei den Zerstäubern für Riechstoffe, bei mehreren Inhalations- und Desinfektionsapparaten. Der Zerstäubungsgrad ist gewöhnlich sehr günstig, da die einzelnen Tröpfchen sich auf einen großen Raum verteilen und sehr lange Zeit in ihm schweben bleiben. In bewohnten Räumen oder in Fabrikräumen dient die Zerstäubungsluft gleichzeitig der Ventilation, zumal sie beliebig vorgewärmt werden kann, was wiederum die Zerstäubung begünstigt. In geschlossenen Räumen wie Apparaten ist aber darauf zu achten, ob nicht durch die zugeführte Luft eine Verdünnung oder Erschwerung des chemischen Prozesses eintritt, wogegen man sich allerdings durch Rückführung mittels einer Pumpe schützen kann. Die Zerstäubung mittels eines Druckmediums empfiehlt sich besonders bei nicht ganz reinen, ja sogar breiigen Flüssigkeiten, wie Kalkmilch, da Verstopfungsgefahr durch enge Leitungsstutzen nicht besteht. Man vermeidet auch die Gefahr des Pumpens der unreinen Flüssigkeiten. Das gleiche gilt von Säuren, Alkalien und leicht krystallisierenden Salzen oder Schmelzen. Der Dampf kann gleichzeitig auf die Flüssigkeit Wärme übertragen, also z. B. Teer und dicke Öle leichtflüssig machen. Natürlich kann auch ein solches Zerstäubungsmedium gewählt werden, das eine chemische oder physikalische Wirkung auf die Flüssigkeit übt, wie Kühlung, Erhitzung, Reinigung, Absorption, Katalyse.

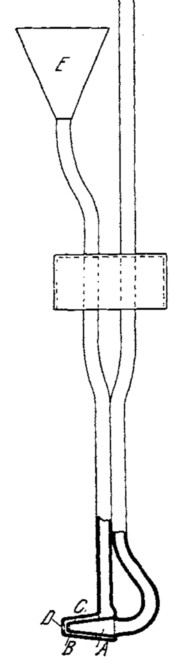


Abb. 74. Verstäubungsdüse der GENERAL-DIREKTION DER GRAFEN HENCKEL.

Eine ebenso einfache wie praktische Ausführungsform stellt die GENERAL-DIREKTION DER GRAFEN HENCKEL (*D. R. G. M.* 510 632) her (Abb. 74). Sie besteht aus zwei übereinander zentrisch angeordneten Kegeln *A* und *B* mit Bohrungen an der Spitze *C* und *D*. Der innere Kegel *A* dient für die Zuführung von Luft von $^1/_2$ – 1 *Atm.*, der äußere *B* für die Flüssigkeit, die durch den Trichter *E*, also ohne besonderen Druck, zugeführt wird. Die Flüssigkeitsmenge kann in den weitesten Grenzen verändert werden, nur muß sich die Luftmenge anpassen. Die Zerstäubung kann ohne Tropfenbildung bis zum feinsten Nebel durchgeführt werden, und Verstopfungen sind ausgeschlossen, selbst bei schmutzigen Flüssigkeiten. Reparaturen sind infolge der ausschließlichen Verwendung von Metall – für Schwefelsäurekammern wird Blei genommen – vollkommen ausgeschlossen. Über das günstigste Verhältnis von Luft zu Flüssigkeiten sind keine Zahlen veröffentlicht.

PRIMAVESI (*D. R. G. M.* 268 186) hat eine Niederdruckzerstäubungsdüse folgender Bauart konstruiert (Abb. 75). Ein Hartgummikörper *a* ist mit 2 Schlauchansätzen verbunden, von denen der zentrale, mit einem inneren Messingrohr *b* verbundene die Flüssigkeitszuführung, der seitliche, mit dem äußeren Glasrohr *c* verbundene die Luftzuführung bedient. Durch ein besonderes Verteilungsgefäß, eine Art Windkessel mit Sicherheitsventil für Überdruck der Luft und mit Schwimmerventil für das Wasser, wird Wasser und Luft auf gleichen Druck gebracht, etwa 0,5 – 0,75 *Atm.* Etwa 20 *cm* unterhalb des Verteilungsgefäßes werden die Düsen montiert und ihnen durch getrennte Leitungen Luft und Wasser aus dem Verteilungsgefäß zugeführt. Jede Düse zerstäubt 2 – 10 *l* stündlich bis zum feinsten Nebel; doch kann

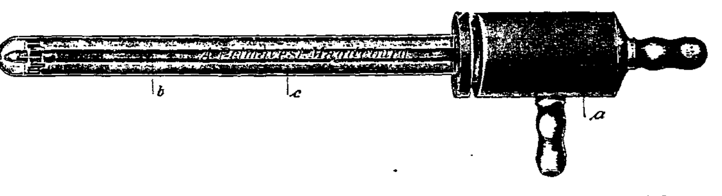


Abb. 75. Niederdruckverstäubungsdüse von A. PRIMAVESI, Magdeburg.

durch Drosselung der Luft die Zerstäubung auch weniger fein gehalten werden. Die Düsen ergeben einen Verstäubungskegel von 2–4 *m* Länge; das Wasser muß vorher filtriert werden. Die verhältnismäßig komplizierte Montage der PRIMAVESI-Düsen wird von der Übersichtlichkeit des Betriebes bei weitem überwogen, so daß vielfach 100 Düsen in einer Anlage bedient werden.

Es sei noch auf V. SCHÜTZ (*D. R. G. M.* 254 899) verwiesen, der ebenfalls den aus einer Düse austretenden Flüssigkeitsstrahl mit einer Hülse umgibt, der Preßluft zugeführt wird. Auch hier liegt das Bestreben vor, die für stark gepreßte Flüssigkeiten erforderlichen engen Mundstücke zu vermeiden, gleichzeitig aber die gebildeten Flüssigkeitsnebel möglichst weit zu führen. GEBR. KÖRTING benutzen zur Regelung der Flüssigkeitsmenge mitunter die Saughöhe der Düsen, verändern also durch das mittels Schwimmkugelregulators einstellbare Wasserniveau die Zulaufmenge.

Vielfach werden Kombinationen von Düsen der ersten Gruppe mit denen der zweiten angewendet, d. h. Zentrifugaldüsen mit Luftzerstäubung versehen. Hierdurch kann an Flüssigkeitsdruck gespart und der Zerstäubungskegel verstärkt werden. Solche Düsen führen z. B. die DEUTSCHEN TON- UND STEINZEUGWERKE A.-G. neben den früher beschriebenen aus, auch GEBR. KÖRTING. Der Streukegel mündet hierbei in eine Hülse, der die Preßluft tangential zugeführt wird. Solche Düsen unterliegen nicht der Verstopfungsgefahr, da die Austrittsöffnungen verhältnismäßig weit sind. Die Düsentätigkeit ständig unter Kontrolle zu halten, hat seine Schwierigkeiten. Findet sie doch meist in verschlossenen und nicht immer leicht zugänglichen Räumen, wie Rohren, Kammern, Türmen, statt. Beobachtungstüren und Glasfenster sind meist unzureichend, da die Gase mehr oder weniger undurchsichtig, oft stark neblig sind. Gewöhnlich wird erst nach längerem Versagen der Düsen die Ursache entdeckt. RABE hat daher einen Düsenregler (s. d., Bd. **IV**, 97) eingeführt, welcher die den einzelnen Düsen zugeführte Flüssigkeit unter ständiger Kontrolle hält und somit selbst komplizierten Zerstäubungseinrichtungen Übersichtlichkeit gewährt.

Die Anwendung der Streudüsen in der chemischen Technik ist ungemein mannigfach. In erster Reihe kommt die Zerteilung von Flüssigkeiten in mehr oder weniger feine Tröpfchen in Betracht, also eine Steigerung der Wirkung von Siebbrausen. Man benutzt die Düsen z. B. zur Straßen- und Rasenbesprengung, Anfeuchtung von Erzen, Drogen, Tabak, Textilien, zum Desinfizieren, zum Auftragen von Emaille, Lacken, Farben, auch auf komplizierte Flächen, wie Baukonstruktionen, von Teer auf Sandsteine und Straßen, von Imprägnierungs- und Ätzmitteln, auch zur Schädlingsbekämpfung, zum Decken von Krystallen bei der Zuckerfabrikation. Schmelzbare Stoffe, wie Metalle, Schwefel, Wachs, Naphthalin, werden im geschmolzenen Zustande durch Düsen in staubfeines Pulver übergeführt; die Kosten sind in vielen Fällen bedeutend geringer als bei Zerkleinerungs- und Pulverisiervorrichtungen. Die Feinheit der Zerstäubung macht die Düsen ferner zur Vernebelung in Luft und Gasen besonders brauchbar, z. B. für Inhalierräume, zum Anfeuchten von Fabrikräumen und von Kohlengruben und Räumen, in denen Kohlentransportvorrichtungen sich befinden, zwecks Verhinderung der Staubbildung. Die äußerst große Oberflächenberührung, die die feinen Tröpfchen mit den umgebenden Gasen erzeugen, führt, falls diese trocken sind, zur schnellen Verdunstung. So werden Salzlösungen, organische Flüssigkeiten, wie Milch, Eigelb, zu Pulver verarbeitet. Die beim Übergang vom flüssigen zum dampfförmigen Zustande benötigte Wärmemenge kann zu starker Abkühlung führen, bei starkem Winde z. B. zur Eisbildung. Daher sind Streudüsen unmittelbar unterhalb der Roste bei Feuerungen ein bewährtes Mittel zur Abkühlung der Roste und zur dauernden Freihaltung von Schlacken. Umgekehrt wird die Zerstäubung auch zur Destillation oder teilweisen Verdampfung von Flüssigkeiten verwendet, z. B. in der Schwefelsäureindustrie, wo in die Kammern oder Türme Wasser, verdünnte Schwefelsäure und flüssige Salpetersäure eingeführt wird, und in den Konzentrationsapparaten von GAILLARD, wo die Schwefelsäure des größten Teiles ihres Wassergehalts durch direkte Berührung mit Heizgasen beraubt wird. Bei der Ölfeuerung wird das Öl, z. B. Naphtharückstände, durch Düsen zerteilt und durch die Hitze momentan verdampft. Die Zerstäubung erhöht ferner

die Absorptionswirkung der Flüssigkeiten gegenüber Gasen. So schlägt man Salzsäure, Flußsäure, Salpetersäure u. dgl., auch wenn sie nur in Spuren enthalten sind, aus Gasen durch zerstäubtes Wasser nieder, aber auch Staubteile aus Luft, Hochofengasen, von Metallbearbeitungsmaschinen, Schleifmaschinen u. s. w. Kommt noch Verdampfung der Flüssigkeitströpfchen durch die Hitze der Gase hinzu, so wird der Reinigungseffekt beträchtlich vergrößert. Die gesammelte Flüssigkeit enthält die niedergeschlagenen Teilchen. Umgekehrt können auch in der Flüssigkeit enthaltene Gase durch Zusammenführung mit anderen Gasen, z. B. Luft, in Freiheit gesetzt werden, wie Kohlensäure aus Quellwasser, wobei das Eisen mit abgeschieden wird. Überhaupt treten in vielen Fällen die Wirkungen der Düsen in Vereinigung miteinander auf; doch kann hierauf nicht weiter eingegangen werden. In neuerer Zeit ist die Düse zum Überziehen von Gegenständen mit Metallflächen von SCHOOP verwendet worden. Das geschmolzene Metall, wie Blei, Zink, Zinn, wird in Drahtform durch Spritzpistolen zerstäubt und sodann gegen eine Fläche geschleudert, auf der sich die Teilchen wieder zu einer zusammenhängenden Schicht vereinigen, die nach den neuesten Fortschritten sogar die homogene Verbleiung ersetzen soll (s. Metallische Überzüge). Eine eigenartige Nutzanwendung der Düsen dient dazu, Quarzsand gegen Stein- und Metallflächen zu schleudern, um diese entweder zu reinigen oder unter Verwendung von aufgelegten Schablonen mit Buchstaben und Zeichnungen zu versehen. *Rabe.*

Düsenregler nennt RABE Apparate zur Regelung von Streudüsen beliebiger Ausführung (s. auch Düsen).

Der Düsenregler (Abb. 76) besteht aus einem durch Zugstangen D gesicherten, durchsichtigen konischen Rohr A, in welchem sich eine Kugel E befindet. Wird das Rohr A von einer Flüssigkeit in der Richtung vom kleineren zum größeren Durchmesser – auf der Abbildung von unten nach oben – durchströmt, so nimmt die Kugel E eine Stellung ein, bei der ihr Gewicht der durch sie in der Strömung hervorgerufenen Druckdifferenz das Gleichgewicht hält. Die Stellung der Kugel hängt also auch von der Aufstellung des Düsenreglers ab. Bei gleicher Durchgangsmenge steht diese bei der gewöhnlichen senkrechten Aufstellung niedriger als bei der mehr waagrechten, wo sie zum Teil auf der Wandung aufruht. Der Meßbereich ändert sich ferner mit der Konizität des Rohres. Je geringer die Zunahme des Durchmessers ist, umso größer ist die Verschiebung der Kugel, also auch die Empfindlichkeit.

Zur Befestigung am Unterlagbrett G dienen die beiden Stutzen B und C, gewöhnlich mit Verschraubungskupplungen ausgestattet. Der Ventilhahn F regelt die Zufuhr zu den Düsen. Die Flüssigkeit soll möglichst klar sein, insbesondere frei von sich absetzenden, z. B. eisenhaltigen Stoffen; doch zeigt der Düsenregler bei solchen Flüssigkeiten die beginnende Düsenverstopfung rechtzeitig an.

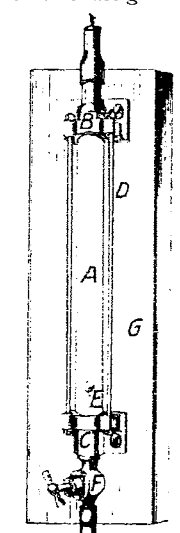


Abb. 76. Düsenregler.

Der Düsenregler gestattet, bereits tropfenweise Flüssigkeitszuführung sicher zu beobachten, zeigt aber auch beliebig große Mengen an und kommt daher in erster Reihe für leicht sich verstopfende Streudüsen in Betracht, da er nicht nur die vollständige Verstopfung, sondern bereits ihren Beginn erkennen und daher rechtzeitig Abwehr bewirken läßt. Dies ist besonders wichtig, wenn die Düsen in allseitig verschlossenen oder schwer zugänglichen Stellen, z. B. in größerer Entfernung oder Höhe vom Fußboden, eingebaut sind, da die Anzeige des Düsenreglers unabhängig von der Entfernung von der Düse und vom Flüssigkeitsdruck ist.

Der Düsenregler ist in erster Reihe für die Kontrolle der Wasserzerstäubung in Schwefelsäurekammern konstruiert worden, da er vom Fußboden aus die 6–15 m hoch über die gesamte Kammerfläche verteilten, bis 80 Stück betragenden Streudüsen von einer Stelle aus zu regeln gestattet, doch ist er auch für jegliche sonstige Verwendung der Streudüsen geeignet, z. B. zur Kontrolle der Zerstäubung von verdünnter Schwefelsäure oder von Salpetersäure in der Kammer, zur Kontrolle von Flüssigkeitszu- oder -abführung bei Destillation, Waschung, Trocknung u. s. w. Auch Luft und Gase können in gleicher Weise kontrolliert werden. Bei größerer Menge wird der Düsenregler in eine Umleitung eingeschaltet und die Hauptleitung

entsprechend gedrosselt. Der Düsenregler wird für Meßzwecke mit Eichung versehen.

Der ***Düsenwächter*** soll im Anschluß hieran erwähnt werden. Er ist eine von RABE vereinfachte Ausführung des Düsenreglers. Er besteht aus einem kurzen konischen Glasrohr mit Kugel und wird in eine beliebige Stelle der Flüssigkeitsleitung eingebaut. Während die Kugel beim Flüssigkeitsstillstand sich ruhig verhält, erhebt sie sich beim Durchgang und nimmt eine umso heftigere, wirbelnde Bewegung an, je mehr Flüssigkeit durchströmt. Sie bildet also ein sehr gut sichtbares Zeichen für die Düsentätigkeit und hat den großen Vorzug der Billigkeit und steten Betriebssicherheit, selbst bei weniger reinen Flüssigkeiten. *H. Rabe.*

Dynamit s. Explosivstoffe.

Dyne, absolutes Kraftmaß. S. Maßeinheiten, absolute.

Dysprosium s. Erden, seltene.

E 107, Avertin (*I. G.*), Tribromäthylalkohol, hergestellt nach *D. R. P.* 437 610, indem Bromal in absolut alkoholischer Lösung mit geschmolzenem Aluminiumalkoholat versetzt und unter Durchleiten eines indifferenten Gasstroms 8h auf 110 bis 115° erwärmt wird. Der gebildete Tribromäthylalkohol wird durch Vakuumdestillation bei 10 *mm* und 92—93° gereinigt. Nach *D. R. P.* 434 728 wird Bromal mit Benzaldehyd und Aluminiumalkoholat behandelt. Avertin ist eine weiße, leicht sublimierende Substanz, *Schmelzp.* 79—80°, die bei 40° zu 3½% wasserlöslich und mit Wasserdampf flüchtig ist. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Verwendung als Narkosemittel von der Darmschleimhaut aus, von der es schneller aufgenommen wird als Wasser. Beim Menschen per os Wirkung nach 0,05 *g*, rectal nach 0,08—0,15 *g* pro 1 *kg*. *Dohrn.*

Eatan (Eatinon-Ges., München), ein durch Abbau von tierischem Eiweiß, Blut- und Knochengeweben erhaltenes Gemisch von Aminosäuren. Zur Hebung des Allgemeinbefindens bei Tuberkulose. Dunkelbraune, nach Fleischextrakt riechende Flüssigkeit. *Dohrn.*

Ebonit s. Kautschuk.

Echtbasen bzw. Echtsalze sind Aminobasen bzw. deren haltbar gemachte Diazoverbindungen zum Kuppeln mit Naphthol AS auf der Faser (s. Bd. **II**, 45 und Färberei).

Echtblau B Base, Echtblausalz B, Echtblau R Base; Echtbordeaux GP Base und Echtbordeauxsalz B, ferner Echtgranat GC Base = o-Amino-azo-toluol und GBC Base; Echtorange GC Base, Echtorangesalz GC und Echtorange GR Base, mit Rongalit CL ätzbar; Echtrot B Base = 5-Nitro-2-amino-anisol, GL Base = 3-Nitro-4-amino-toluol, 3 GL Base spezial = 2-Nitro-4-chlor-anilin, KB Base, RC Base, RL Base = 5-Nitro-2-amino-toluol. TR Base = 5-Chlor-o-toluidin, Echtrotsalz AL, B, GL, RC, TR; Echtscharlach G Base = 4-Nitro-2-amino-toluol, RC Base = 4-Nitro-2-amino-anisol = Echtscharlachsalz R, TR Base = 6-Chlor-2-toluidin.

Echtbaumwollblau B (*I. G.*, *Sandoz*) gleich Baumwollblau BB (Bd. **II**, 125). Die Marken TAI (*Durand*) und TAN (*I. G.*) entsprechen Baumwollblau R (Bd. **II**, 125) und sind besonders für den Tanninlaugeätzartikel im Kattundruck bestimmt; ferner zum Überfärben als Indigoersatz, für dunkle Blau auf lohgarem Leder und für Marineblau auf Cocosfaser.

Echtbaumwollbraun R (*Geigy*) entspricht Diphenylorange RR (Bd. **III**, 699).

Echtbeizenblau B (*I. G.*), 1906, beizenziehender o-Oxyazofarbstoff für Wolle von vorzüglicher Licht- und Walk- sowie Pottingechtheit. Läßt sich auch einbadig färben und läßt Baumwolleffekte weiß. Ähnliche Marken sind R, 1906; BC, EG, 1908; RC, 1913; E, 3 G, 1925 und R.

Echtbeizengelb GI, IGN, GX (*I. G.*) ist gleich Anthracengelb (Bd. **I**, 486).

Echtbeizengrün B (*I. G.*), 1923, ist ein Chromentwicklungsfarbstoff für Wolle; färbt gut gleich, lebhaft und sehr walk-, licht-, säure- und wasserecht.

Echtbeizenschwarz B, T (*I. G.*) ist gleich Diamantschwarz F (Bd. **III**, 645).

Echtblau (*I. G.*) III R, Paste und konz. 8:10 trocken (*Sandoz*) sind gleich Baumwollblau R (*I. G.*).

Echtbordeaux O (*I. G.*), 1879 von KRÜGENER erfunden, ist der saure Disazofarbstoff aus o-Aminoazotoluol und β-Naphtholdisulfosäure R. *D. R. P.* 16482 (*Friedländer* **1**, 443). Dunkelbraunes Pulver, färbt ein reib-, licht- und carbonisierechtes bräunliches Rot auf Wolle.

Echtbraun (*I. G.*) ist der 1881 von WALLACH erfundene saure primäre Disazofarbstoff aus 2 *Mol.* Naphthionsäure und 1 *Mol.* Resorcin. *D. R. P.* 18861. Färbt Wolle im sauren Bade, mäßig licht- und waschecht, aber gut alkali- und säureecht.

3 B (*I. G.*) ist der 1882 von PRINZ erfundene saure Azofarbstoff aus 2-Naphthylamin-6-sulfosäure und α-Naphthol. *D. R. P.* 22547. Weitere saure Wollfarbstoffe sind die Marken D und L.

Die Marke N (*I. G.*) ist gleich Chrombraun RO (Bd. **III**, 399).

Echtchromblau IB und IR (*Ciba*) sind Beizenfarbstoffe, besonders für Wollstück auf Chromsud oder nachgechromt; sie sind gut licht-, walk-, alkali- und schweißecht.

Echtcyanin-Farbstoffe (*I. G.*) sind lichtechte saure Egalisierungsfarbstoffe für Wolle. Hierhin gehören:

Echtcyaninblau G, 1910; Echtcyaninmarineblau B, 1911, alkali-, reib- und dekaturecht; Echtcyaninbraun G und R, 1910, lassen Baumwoll-, Ramie- und Kunstseideneffekte weiß.

Echtdeckfarbstoffe neu (*BASF, I. G.*) sind in Lösungsmittel E_{13} oder Methylacetat oder Aceton lösliche, in Wasser und Alkohol unlösliche Farbstoffe zum Spritzen von Leder oder Geweben. Das Lösungsmittel macht sie feuergefährlich.

Die Anwendung auf Leder aller Art – ausgenommen reine Glacégerbung –, bei denen gute Deckung, Gleichmäßigkeit, Reib- und Wasserechtheit der Färbung erzielt werden soll, beschreibt das Rundschreiben D 470 d, die Anwendung auf Geweben das Rundschreiben D 464 d der *I. G.*

Die Lichtechtheit der bespritzten Gewebe ist sehr gut, die Waschechtheit der baumwollenen Gewebe genügend, der seidenen und kunstseidenen mäßig, die Reibechtheit der glatten Baumwollgewebe ist genügend, die der vorgerauhten und die der Kunstseidentrikots läßt zu wünschen übrig, je nach der physikalischen Struktur des Gewebes. Wollstoffe reiben stark ab.

Im Handel sind Echtdeck-blau, -bordeaux, -braun, -carmin, -citron, -gelb, -marron, -orange, -rot, -rubin, -scharlach, -schwarz, -weiß in verschiedenen Marken.

Echtdruckgrün (*I. G.*), 1875 von FUCHS erfunden, beizenziehender Nitrosofarbstoff, ist α-Nitroso-β-Naphthol bzw. β-Naphthochinonoxim und entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Naphthol. *D. R. P.* 25469, 78440 (*Friedländer* **1**, 335).

Olivegrüne Paste, in Wasser mit gelber Farbe wenig löslich, mit Wasserdampf in reinem Zustande vollständig flüchtig. Der Eisenoxydullack ist lebhaft grün, der Chromlack schokoladebraun. Ersterer wird wegen seiner Lichtechtheit gern auf Baumwolle erzeugt. Aus dem Farbstoff läßt sich die Bisulfitverbindung darstellen, indem 1 Tl. der 20%igen Paste mit 0,4 Tl. Bisulfit (40° *Bé*) verrührt wird. Nach 12^h ist ein krystallinischer grauer Teig entstanden, der im Kattundruck auf Ferrorhodanbeize gefärbt wird.

Echtgelb extra (*Ciba, I. G.*), G (*I. G.*), S (*I. G.*) entspricht Chrysolin.

Die Marken R und Y (*I. G.*), 1878 von GRÄSSLER erfunden, entstehen durch Sulfurierung von Aminoazotoluol und färben ein röteres Gelb.

Echtgrau B (*I. G.*), 1885 von ULLRICH erfundener basischer Azinfarbstoff. Man erhält ihn nach *D. R. P.* 49446 durch Verkochen einer Lösung von salz-

saurem Nitrosodimethylanilin oder nach *D. R. P.* 61504 durch Oxydation von p-Aminodimethylanilin. Das auf tannierter Baumwolle und Halbseide erzeugte Silber- bis Schwarzgrau ist ziemlich licht- und waschecht.

Echtgrün bläulich, CR (*I. G.*), ist der 1885 von HASSENKAMP erfundene saure Triphenylmethanfarbstoff. Nach *D. R. P.* 37067 wird m-Nitrobenzaldehyd mit 2 *Mol.* Dimethylanilin kondensiert, reduziert, benzyliert, sulfuriert und zum Carbinol oxydiert. Die Färbung auf Wolle im sauren Bade ist ziemlich licht- und walkecht. *Ristenpart.*

OH; $(CH_3)_2N-C_6H_4-C-C_6H_4-N(CH_3)_2$; $C_6H_4-N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na)_2$

Echtheitsprüfungen von Färbungen s. Färberei.

Echtlackbordeaux BX, 3 BX, RX (*I. G.*) sind lichtechte Lackfarbstoffe.

Echtlederfarbstoffe (*Ciba*), dienen für sich oder zusammen mit Säurefarbstoffen für lichtechte Färbungen auf Chrom oder vegetabilischem Leder.

Echtlichtgelb G, 3 G (*I. G.*), 1892 von MÖLLENHOF erfunden, ist der saure Azofarbstoff aus Anilin und 1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon (*B.* **25**, 1945). Gelbes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt in saurem Bade ein klares Gelb von vorzüglicher Lichtechtheit auf Wolle und Seide und dient auch zur Herstellung von Farblacken. Die Marke 2 G ist aus dem Jahre 1904.

OH; $C_6H_5-N=N-C$; $C \quad N-C_6H_4 \cdot SO_3Na$; $CH_3-C=N$

Echtlichtgrün SFX (*I. G.*), ist der saure Triphenylmethanfarbstoff, der 1879 von KÖHLER durch Kondensation von Benzaldehyd mit Benzyläthylanilin, Sulfurierung zur Trisulfosäure, Oxydation und Überführung der letzteren in das Natriumsalz erhalten wurde (*B.* **22**, 588). Rotbraunes Pulver, in Alkohol fast unlöslich; die Färbung auf Wolle ist alkaliecht.

C_2H_5 N CH_2 C_6H_4 SO_3Na; OH C; C_2H_5 N CH_2 C_6H_4 SO_3Na; SO_3H

Echtlichtorange G, GX (*I. G.*), 1878, von BAUM erfunden, ist der saure Azofarbstoff aus Anilin und β-Naphthol-γ-disulfosäure. *D. R. P.* 3229 (*Friedländer* **1**, 377). Gelbrotes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt Wolle, Seide und Halbseide gut gleich und ist mit Hydrosulfit NF ätzbar.

$C_6H_5-N=N \quad SO_3Na$; $HO-$; $-SO_3Na$

Echtmarineblau BL und GM (*I. G.*) sind gleich Baumwollblau BB (Bd. **II**, 125), die Marke R (*I. G.*) gleich Baumwollblau R (Bd. **II**, 125).

Echtneublau 3 R (*I. G.*) entspricht Baumwollblau R (Bd. **II**, 125).

Echtorange O (*I. G.*), 1901 von ERNST erfunden, ist der wasserlösliche Azofarbstoff aus o-Nitranilin-p-sulfosäure und β-Naphthol. *D. R. P.* 129539 (*Friedländer* **6**, 1039). Dient für licht- und ziemlich wasserechte Lacke in Verbindung mit Kalk- und Barytsalzen.

$-N=N$; SO_3H-; $-NO_2$; $HO-$

Echtponceau BX (*I. G.*) entspricht Biebricher Scharlach (*I. G.*) (Bd. **II**, 303).

Echtrot AVG (*Geigy*) ist gleich Echtrot A (*I. G.*).

Echtrot (*I. G.*), sind 1877—1878 von CARO nach *D. R. P.* 5411 (*Friedländer* **1**, 358) hergestellte saure Azofarbstoffe für Wolle und Seide, schwer gleich färbend, mäßig lichtecht und waschecht, aber dekatur- und carbonisierecht.

A, AA, AV, O aus α-Naphthylaminsulfosäure (1,4 oder zusammen mit 1,5) und β-Naphthol. *Möhlau-Bucherer*, S. 145. Braunrotes Pulver, in kaltem Wasser wenig, in heißem und Alkohol leicht löslich. Blaustichiges Rot, färbt noch verhältnismäßig gut gleich. Auch im Wolldruck sowie zum Färben von Halbwolle und Jute verwendet.

N=N, HO—, SO_3Na

Echtrot B *konz.* entspricht Bordeaux B (Bd. **II**, 568), E und S (auch *Durand*) aus Naphthionsäure und β-Naphtholsulfosäure S. Rotbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich; die Färbung ist mit Hydrosulfit NF ätzbar.

N=N, HO—, —SO_3Na, SO_3Na

Echtrot NS = Amaranth (Bd. **I**, 330), VR entspricht Azochromblau B (Bd. **II**, 23).

Echtsäureblau B (*I. G.*) ist der von KOTHE 1893 durch Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit 1-Naphthylamin-2-sulfosäure (oder ihren Abkömmlingen) und Oxydation hergestellte saure Diphenyl-naphthylmethanfarbstoff. *D. R. P.* 76073, 80510 (*Friedländer* **4**, 209, 210). Violettes Pulver, färbt ein rötliches Blau auf Wolle.

Echtsäureblau R (*I. G.*), 1889 von BÖDEKER erfunden, ist der saure Pyroninfarbstoff, der durch Einwirkung von p-Phenetidin auf Dichlorfluoresceinchlorid und nachfolgendes Sulfurieren entsteht. *D. R. P.* 53300 (*Friedländer* **2**, 79 und 81). Blauviolettes Pulver, in Alkohol schwer löslich, färbt Wolle und Seide in saurem Bade in mittlerer Echtheit.

$C_2H_5 \cdot O$, NaO_3S, $C_6H_3 \cdot NH$—, O, =N—, —$O \cdot C_2H_5$, C, Cl—, —CO_2H, —Cl

Echtsäurecochenille L (*I. G.*), 1911, ist ein saurer Wollfarbstoff, der als Ersatz für Cochenille gedacht, leichter zu färben und alkaliechter ist.

Echtsäurecyanin S 27626 (*I. G.*), saurer Wollfarbstoff, liefert in scharf saurem Bade gut gleichfärbende Marineblau.

Echtsäureeosin G (*I. G.*) 1898, von BÖDEKER und HOFFMANN erfunden, ist der saure Pyroninfarbstoff, der durch Sulfurieren von Rhodamin erhalten wird. *D. R. P.* 87977 (*Friedländer* **4**, 248). Zinnoberrotes Pulver, dessen gelbrote Lösung stark grün fluoresciert, ein vorzüglich gleiches, dekatur- und schwefelechtes Rosa auf Wolle färbt und Baumwolleffekte weiß läßt.

Echtsäurefuchsin G (*I. G.*) ist der saure Azofarbstoff aus Anilin und Aminonaphtholdisulfosäure H. *D. R. P.* 62368 (*Friedländer* **3**, 605, 606). Braunes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt ein gut gleiches, schwefel- und alkali-, aber mäßig lichtechtes Blaurot auf Wolle.

OH NH_2, C_6H_5—N=N—, NaO_3S—, —SO_3Na

Echtsäuregelb 3 G, TLN (*I. G.*) sind vorzüglich lichtechte saure Pyrazolonfarbstoffe für Wolle.

Echtsäuremarineblau BLN, RLN, GRL *konz.* extra, GSL (*Ciba*) sind saure Farbstoffe für Damentuch; Baumwolle bleibt weiß.

Echtsäurephloxin A neu (*I. G.*) entspricht Echtsäureeosin G (s. o.).

Echtsäureponceau (*Sandoz*) ist der saure Azofarbstoff aus β-Naphthylaminsulfosäure und β-Naphthol, ein scharlachrotes Pulver, das Wolle und Seide rot färbt.

SO_3Na, —N=N—, HO—

Echtsäurerosa B (*I. G.*), 1927, ist ein saurer Farbstoff für Wolle und Seide von gutem Gleichfärbevermögen.

Echtsäureviolett A 2 R (*I. G.*), 1888 von BÖDEKER erfunden, ist der saure Pyroninfarbstoff, der durch Einwirkung von o-Toluidin auf Fluoresceinchlorid und Sulfurierung entsteht. *D. R. P.* 46807 (*Friedländer* **2**, 75, 79). In Wasser und Alkohol löslich, färbt auf Wolle und Seide in saurem Bade gut gleich, ziemlich licht- und schwefelecht. Die Marke B entsteht durch Einwirkung von Anilin bzw. p-Toluidin, ist in Alkohol schwer löslich und hat sonst ähnliche Eigenschaften.

$CH_3 \cdot NaO_3S \cdot C_6H_3 - NH - C_6H_3 (-O-) (=C(C_6H_4 \cdot CO_2H)-) C_6H_3 = N - C_6H_4 \cdot CH_3$

10 B (*I. G.*), 1892 von HASSENKAMP erfunden, ist der saure Triphenylmethanfarbstoff, der durch Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit Äthylbenzylanilindisulfosäure und nachfolgende Oxydation entsteht. Graues Pulver, in Alkohol schwer löslich, färbt Wolle gut gleich, alkali- aber mäßig lichtecht. Ähnlich sind die Marken R und B (*Ciba*).

$(CH_3)_2N - C_6H_4 - C(OH)(C_6H_4 - N(CH_3)_2) - C_6H_3(SO_3Na) - N(C_2H_5) - CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$

Echtsulfonschwarz F (*Sandoz*), 1903 von BÖNIGER erfunden, ist der saure sekundäre Disazofarbstoff aus Naphthionsäure, H-Säure und β-Naphthol. *D. R. P.* 158134 (*Friedländer* **7**, 784). Schwarzes Pulver, in Wasser grünlich, in auffallendem Licht rötlich, in Alkohol nicht löslich, färbt Wolle in saurem Bade tief schwarz.

$NaO_3S \cdot C_{10}H_6 - N = N - C_{10}H_3(OH)(NaO_3S)(SO_3Na) - N = N - C_{10}H_6 - OH$

Echtsulfonviolett 5 BS (*Sandoz*) entspricht Brillantsulfonrot B (Bd. **II**, 666).

Echtwollgelb G (*I. G.*), 1884 von ZIEGLER erfunden, ist der saure Azofarbstoff, der durch Einwirkung von 2 *Mol.* p-Phenylhydrazinsulfosäure auf 1 *Mol.* Dioxyweinsäure entsteht. *D. R. P.* 34294 (*Friedländer* **1**, 558; **5**, 502); färbt auf Wolle ein reines Gelb von sehr guter Lichtechtheit und ziemlicher Walk-, Säure-, Alkali- und Schwefelechtheit. Mit Hydrosulfit NF ätzbar. Die Färbungen auf Seide besitzen merkwürdigerweise geringere Echtheit.

$HCO_2 - C = N$; $NaO_3S \cdot C_6H_4 - N = N - C$; $HO - C - N - C_6H_4 \cdot SO_3Na$

Echtwollgrün B (*I. G.*) ist gleich Benzylgrün B (*Ciba*) (Bd. **II**, 289).

Die Marke CB, 1911, ist hitzebeständig, gut gleichfärbend, sehr licht- und gut alkali-, reib-, dekatur-, schweiß-, carbonisier- und schwefelecht, auch chrombeständig und nicht metallempfindlich. Baumwolleffekte bleiben weiß. *Ristenpart.*

Edelgase. Unter der Bezeichnung Edelgase faßt man die Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Emanation (Niton) zusammen, weil sie chemischen Einflüssen gegenüber bei jeder Temperatur eine Indifferenz zeigen, die an das gleiche Verhalten der Edelmetalle Silber, Gold und Platin gegen Sauerstoff erinnert. An dieser Stelle sollen nur die fünf erstgenannten Gase behandelt werden, während Emanation aus Zweckmäßigkeitsgründen im Beitrag „Radioaktivität" abgehandelt wird.

Symbole und Atomgewichte der Gase sind: Helium, *He*, 4; Neon, *Ne*, 20,18; Argon, *A*, 39,94; Krypton, *Kr*, 82,9; Xenon, *X*, 130,0.

Der Name Helium leitet sich von ἥλιος, Sonne, ab, auf der das Element zuerst beobachtet wurde, Neon von νέος, neu, Argon von ἀν ἔργον, träge, reaktionslos, Krypton von κρυπτός, verborgen, und Xenon von ξένος, fremd.

Die Edelgase sind sämtlich einatomige Elemente, u. zw. sowohl im gasförmigen wie im flüssigen Zustande. Da sie keinerlei Verbindungen, zu deren Gewinnung man zahlreiche Versuche angestellt hat, eingehen, so kommt ihnen die Valenzzahl 0 zu. Im periodischen System gruppiert man jetzt allgemein die Edelgase in eine besondere Reihe zwischen die Halogene und die Alkalimetalle. Von Helium sind keine Isotope bekannt, von Neon 2 (20, 22), von Argon 2 (36, 40), von Krypton 6 (78, 80, 82, 83, 84, 86), von Xenon 9 (124, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 134, 136).

Geschichtliches. Argon. Schon H. CAVENDISH (*Philos. Trans. Roy. Soc. London* 75, 372 [1785]) hatte beobachtet, daß bei der Einwirkung des elektrischen Funkens auf ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff ein Teil des Stickstoffs nicht oxydiert wird. Er hatte offenbar schon Rohargon in Händen. Lord RAYLEIGH (*Nature* **46**, 512 [1892]; *Proceed. Roy. Soc. London* **53**, 134 [1893]) fand dann, daß atmosphärischer Stickstoff die *D* 1,2572 hat, während auf chemischem Wege (aus NO, N_2O, NH_3, Harnstoff) gewonnener leichter wog (*D* 1,2505). Ersterer mußte also wahrscheinlich durch ein schwereres Gas verunreinigt sein. W. RAMSAY isolierte dieses durch Behandlung der Luft mit glühendem Kupfer, welches den Sauerstoff absorbierte, und erhitztem Magnesium, welches den Stickstoff beseitigte, RAYLEIGH nach dem CAVENDISHschen Verfahren. Beide Forscher gaben ihm dann Namen und Symbol (*Philos. Trans. Roy. Soc. London* [A] **186**, 187 [1895]; *Ztschr. physikal. Chem.* **16**, 344 [1895]; *Proceed. Roy. Soc. London* 57, 265 [1895]).

Helium. In dem Spektrum der Sonnenchromosphäre wurde während der Finsternis vom 18. August 1868 eine Linie (λ = 5876 Å) beobachtet, deren Eigenart von N. LOCKYER (*Proceed. Roy. Soc. London* **17**, 91, 131 [1868]) erkannt wurde. Sie wurde mit D_3 bezeichnet, weil sie den bekannten Natriumlinien sehr nahe lag. SECCHI (*Compt. rend. Acad. Sciences* **67**, 937, 1018 [1868]) und LOCKYER (*Proceed. Roy. Soc. London* **18**, 354 [1870]) erkannten, daß der Träger dieser Linie ein sehr leichtes, auf Erden noch unbekanntes Gas sein müsse, für das dann FRANKLAND und LOCKYER den Namen Helium vorschlugen. Nach seiner Entdeckung des Argons wurde W. RAMSAY (*Compt. rend. Acad. Sciences* **120**, 660, 661 [1895]; *Proceed. Roy. Soc. London* **58**, 81 [1895]; *Journ. Chem. Soc. London* **67**, 1107 [1895]) auf einige uranhaltige Mineralien (Cleveit, Bröggerit) aufmerksam, die nach F. W. HILLEBRANDT (Bull. U. S. Geological Survey **78**, 43; *Chem. News* **64**, 245 [1891]) bei Einwirkung von Schwefelsäure oder Schmelzen mit Alkalicarbonat Stickstoff entwickeln sollten. RAMSAY untersuchte dieses Gas. Es gab, nachdem vorhandener Stickstoff mittels des Funkenstroms entfernt worden war, neben dem Argonspektrum eine glänzende gelbe Linie, deren Idendität mit der Heliumlinie D_3 W. CROOKES (*Nature* **51**, 543 [1895]; *Chem. News* **71**, 151 [1895]) nachwies, daneben noch eine Reihe anderer Linien im Rot, Grün, Blau und Violett, die im Spektrum des atmosphärischen Argons fehlten. Die D_3-Linie erwies sich bei genauerer Beobachtung als doppelt, u. zw. sowohl im Gas der Chromosphäre, wie in dem des Cleveits (vgl. C. RUNGE und F. PASCHEN, *Chem.-Ztg.* **19**, 997 [1895]; W. HUGGINS, *Chem. News* **72**, 27 [1895]). RAMSAY ist also der Entdecker des Gases, das er weiterhin im Verein mit anderen Forschern völlig rein herstellte. In der Luft wurde es von H. KAYSER (*Chem.-Ztg.* **19**, 1549 [1894]) nachgewiesen.

Neon, Krypton und Xenon wurden 1898 von W. RAMSAY und M. TRAVERS (*Proceed. Roy. Soc. London* **63**, 405, 437 [1898]; *Ztschr. physikal. Chem.* **26**, 362, 564 [1898]; *Chem. News* **78**, 154 [1898]) bei der fraktionierten Destillation größerer Mengen flüssiger Luft und flüssigen Argons entdeckt und benannt. Siedepunkt, Dichte und Spektrum unterschieden diese Gase von dem Argon.

Eigenschaften. Alle Edelgase stellen farb-, geschmack- und geruchlose Gase dar, die chemisch indifferent sind.

Helium läßt sich am schwersten von allen Gasen verflüssigen — die Verflüssigung gelang H. KAMERLINGH-ONNES im Leydener Laboratorium 1908 (*Compt. rend. Acad. Sciences* **147**, 421 [1908]; *Chem.-Ztg.* **32**, 901 [1908]; **34**, 1373 [1910]) — und ist in festem Zustande noch nicht bekannt. Es ist nächst Wasserstoff das spezifisch leichteste Gas. Im GEISZLERschen Rohre leuchtet es gelb. Der normale Siedepunkt ist 4,22° absolut, das n-Litergewicht 0,17846 *g*. Die Dichte der Flüssigkeit bei ihrem Siedepunkt ist 0,1225, also auffallend gering. Kritische Temperatur — 267,85°, kritischer Druck 2,26 *Atm.* Helium wird von festen und flüssigen Metallen nicht absorbiert und diffundiert auch nicht durch sie. Bei erhöhter Temperatur durchdringt es aber sowohl Quarzglas wie gewöhnliches Glas und Porzellan.

1 *Vol.* Wasser absorbiert bei 760 *mm* Gasdruck folgende *Vol.* Helium bei:

0°	5°	10°	20°	30°	40°	50°
0,01500	0,01460	0,01442	0,01386	0,01382	0,01387	0,01404.

In Alkohol und Benzol ist Helium unlöslich.

Neon kondensiert sich noch nicht bei der Temperatur der flüssigen Luft, ist aber bei der des flüssigen Wasserstoffes fest. Im GEISZLER-Rohr leuchtet es mit orangerotem Licht. Es besitzt eine außerordentlich geringe dielektrische Kohäsion

und läßt deshalb bei nicht zu kleinen Drucken elektrische Entladungen viel leichter hindurch als die meisten anderen Gase. *Schmelzp.* 24,57° absolut = −248,52°; normaler *Kp* 27,17° absolut = −245,92°; n-Litergewicht 0,8985 *g*. Dichte des flüssigen Neons bei seinem *Kp* 1,204. Kritische Temperatur −228,35°; kritischer Druck 26,86 *Atm.* In 1 *l* Cyclohexanol löst sich bei 26° und 750 *mm* Druck 0,1712 cm^3 Neon. Das Gas diffundiert bei höherer Temperatur durch Quarz, Glas und Porzellan.

Argon läßt sich zu einer Flüssigkeit kondensieren, die dicht unter ihrem Siedepunkt zu einer optisch isotropen Krystallmasse erstarrt. Es krystallisiert kubisch. Im GEISZLER-Rohr leuchtet es rot, bei Einschaltung einer Kapazität blau, bei hohem Druck (20 *mm*) weiß. *Schmelzp.* 83,85° absolut = −189,25°. Normaler *Kp* 87,25° absolut = −185,85° (87,5° absolut = −185,7°), n-Litergewicht 1,7833 *g*. Dichte der Flüssigkeit bei ihrem *Kp* 1,4026. Kritische Temperatur −122,44°; kritischer Druck 48 *Atm.* Argon wird von festen und flüssigen Metallen nicht absorbiert und diffundiert auch nicht durch sie. Es diffundiert durch poröse Tonplatten langsamer als Stickstoff, durch Kautschuk schneller. Es bildet ein Hydrat mit 5 (oder 6) H_2O, dessen Dissoziationsdruck bei +0,2° 98,5 *Atm.* beträgt.

1 *Vol.* Wasser absorbiert bei 760 *mm* Gasdruck folgende *Vol.* Argon bei:

0°	5°	10°	20°	30°	40°	50°
0,05780	0,05080	0,04525	0,03790	0,03256	0,02865	0,02567.

In 1 *l* Cyclohexanol löst sich bei 26° und 755 *mm* Druck 0,1739 cm^3 Argon.

Krypton bildet, kondensiert, eine farblose Flüssigkeit, in festem Zustande eine weiße Masse. Im GEISZLER-Rohre leuchtet es in einem schwer definierbaren Licht, bei Einschaltung einer Kapazität bläulich, bei hohem Druck (20 *mm*) weiß. *Schmelzp.* 104,1° absolut = −169°, normaler *Kp* 121,3° absolut = −151,8°. n-Litergewicht 3,708 *g*. Dichte der Flüssigkeit bei ihrem *Kp* 2,4. Kritische Temperatur −62,5°; kritischer Druck 54,3 *Atm.* Krypton bildet ein Hydrat mit 5 H_2O, das bis + 12,5° unter Druck beständig ist, über 13° aber selbst bei 100 *Atm.* Druck zerfällt.

Xenon bildet, kondensiert, eine farblose Flüssigkeit, fest eine weiße Masse. Im GEISZLER-Rohr leuchtet es schwach violett, bei Einschaltung einer Kapazität himmelblau, bei hohem Druck (20 *mm*) weiß. *Schmelzp.* 133,1° absolut = −140°; *Kp* 163,9° absolut = −109,2°. Dichte der Flüssigkeit bei ihrem *Kp* 3,063. Xenon ist das dichteste aller bekannten Gase. n-Litergewicht 5,851 *g*. Kritische Temperatur +16,6°; kritischer Druck 58,2 *Atm.* Xenon bildet ein Hydrat mit 6 (oder 7) H_2O, das bei 0° schon dicht oberhalb 1 *Atm.* beständig ist und erst bei 24° trotz höchsten Druckes dissoziiert. Xenon löst sich in Alkohol etwa 4 mal mehr als in Wasser. Die Löslichkeit nimmt mit Temperaturerhöhung ab. Noch besser löst es sich in Eisessig.

Besonders beachtenswert sind die Hydrate, die bei Argon, Krypton und Xenon nachgewiesen sind. Von den beiden anderen Edelgasen sind keine Hydrate bekannt. Von der verschiedenen Diffusionsfähigkeit kann man zur Trennung der Edelgase Gebrauch machen. Die Spektren sind naturgemäß bei allen Edelgasen auf das genaueste untersucht worden, weil sie, mangels aller chemischen Fähigkeiten, die charakteristischste Eigenschaft der Gase bilden und zu ihrem Nachweis dienen. Das gilt insbesondere vom Helium, dessen Nachweis im Weltall mittels des Spektrums ja gelang, bevor es auf Erden entdeckt wurde. Eine sehr klare Behandlung der komplizierten Spektren der Edelgase findet man bei RABINOWITSCH (s. Literatur). Schließlich ist noch auf die Fähigkeit der Kohle hinzuweisen, die Edelgase verschieden stark zu adsorbieren, weil man davon zur Trennung und Reinigung der Gase Gebrauch macht. Kohle adsorbiert je nach ihrer Art und Herstellung verschieden stark, so daß man vergleichbare Zahlen nur mit ein und derselben Kohlensorte erhält. Temperatur und Partialdruck des betreffenden Gases sind von größtem Einfluß auf die Adsorption. Auch die Anwesenheit fremder Gase spielt eine Rolle. Kokosnußkohle adsorbiert am besten von allen Kohlensorten.

Wasserstoff wird viel stärker als Neon adsorbiert, trotzdem sein Siedepunkt viel niedriger liegt. Im allgemeinen gilt, daß die Adsorption umso geringer ist, je schwerer kondensierbar das Gas ist.

In chemischer Hinsicht sind, wie schon erwähnt, die Edelgase indifferent. Helium und Argon sind auf Reaktionsfähigkeit sehr genau untersucht worden, mit völlig negativem Erfolge.

Über das physiologische Verhalten der Edelgase ist wenig bekannt. Argon hat an der Respiration keinen Anteil. Der ausgeatmete Stickstoff enthält fast dieselbe Argonmenge wie zuvor (KELLAS, *Chem. News* **72**, 308 [1895]). Im Blut sind gewöhnlich 0,234 cm^3 Argon pro 1 *l* gelöst (L. HACKSPILL, A. P. ROLLET und L. HELFER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **181**, 236 [1925]), nach C. REGNARD und TH. SCHLÖSING (ebenda **124**, 302 [1897]) 0,419 cm^3. In 1 *l* Milch sind 0,28 cm^3 Argon pro 1 *l* gelöst (HACKSPILL, ROLLET), in beiden Fällen nicht in irgend welcher chemischen Bindung. Interessant ist, daß die Bakterien in den Wurzelknöllchen der Leguminosen neben Stickstoff auch Argon absorbieren, ohne es aber gleich jenem zu fixieren (G. TOLOMEY, Giorn. Ferrm. Chim. **46**, 145 [1897]).

Vorkommen. 1. In der atmosphärischen Luft. Die Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon finden sich praktisch ausschließlich in der atmosphärischen Luft, u. zw. gleichmäßig verteilt schon seit Bildung der festen Erdkruste. Helium dagegen tritt dauernd aus dem Erdinnern in die Atmosphäre über. Die folgende Tabelle gibt in wahrscheinlichsten Mittelwerten den Gehalt der Luft an Edelgasen über dem Kontinent an.

	In der Luft		Im atm. Stickst.	Im Rohargon
	Vol.-%	*Gew.-%*	*Vol.-%*	*Vol.-%*
Argon	0,9325	1,2862	1,183	99,74
Neon	0,0018	0,0012	0,0023	0,19
Helium	0,0005	0,00007	0,00063	0,054
Krypton	0,0001	0,0003	0,00013	0,011
Xenon	0,000009	0,00004	0,000012	0,001
(Rad.-Em.)	$6 \cdot 10^{-18}$	—	—	—
Summe	0,9349	1,2878	1,1860	99,996

100 *l* Luft enthalten in runden Zahlen 1 *l A*, 1,5 cm^3 *Ne*, 0,15 cm^3 *He*, 0,005 cm^3 *Kr* und 0,0006 cm^3 *X* (H. ERDMANN, *Chem.-Ztg.* **31**, 1075 [1907]; G. GEHLHOFF, Physik. Ztschr. **14**, 838 [1913]). Der Gehalt der Luft an Rohargon, d. h. an der Gesamtheit der Edelgase, beträgt 0,937 *Vol.-%*. Dieses besteht aus 99,75 *Vol.-%* Argon und 0,25 *Vol.-%* der übrigen Elemente. In 100 *Vol.* atmosphärischen Stickstoffs wurden durchschnittlich 1,184 *Vol.* Argon gefunden. Wir atmen etwa 20 *l* Argon am Tage ein. Der Argongehalt der Luft zeigt eine gleiche Konstanz in den verschiedensten Höhen und Gegenden wie der an Sauerstoff und Stickstoff. Niemals wurde dagegen das Spektrum des Argons im Licht irgend eines Himmelskörpers beobachtet. Wo Luft Zutritt hat, kann man dieses Gas nachweisen, so im Regen-, Fluß- und Meerwasser, im Ackerboden, im Blut, in der Schwimmblase von Walen und Fischen u. s. w.

Die Zusammensetzung der oberen Atmosphärenschichten geht aus folgender Tabelle von J. H. JEANS (Dynamical theory of gases, Cambridge 1925, 4. Aufl., S. 341) hervor.

Zu dieser Tabelle ist zu bemerken, daß der Wert z = 0 für die untere Grenze der Stratosphäre, d. i. etwa 10,5 *km* über der Erdoberfläche gilt und daß die – konstante – Temperatur der Stratosphäre mit -55^0 angesetzt worden ist. Da ein sehr hoher Wert für die Wasserstoffkonzentration an der Erdoberfläche angenommen wurde, so ergibt sich schon bei 80 *km* eine scharfe Grenze zwischen der Stickstoff- und der Wasserstoffatmosphäre (vgl. A. WEGENER, Physik. Ztschr, **12**, 170, 214 [1911]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **75**, 107 [1912]).

Gas	*Mol.-Gew.*	Zahl der Moleküle in 1 Kubikzentimeter auf der Höhe von z Kilometern				
		z = 0	z = 20	z = 80	z = 160	z = 800
H_2	2	$100 \cdot 10^{13}$	$80 \cdot 10^{13}$	$4390 \cdot 10^{11}$	$1820 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{11}$
He	4	$4 \cdot 10^{13}$	$2,6 \cdot 10^{13}$	$73 \cdot 10^{11}$	$13 \cdot 10^{11}$	10^6
Ne	20	$12,5 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	$0,3 \cdot 10^{11}$	$0,5 \cdot 10^7$	0
N_2	28	$780\,300 \cdot 10^{13}$	$42\,900 \cdot 10^{13}$	$520 \cdot 10^{11}$	$35 \cdot 10^7$	0
O_2	32	$209\,900 \cdot 10^{13}$	$7000 \cdot 10^{13}$	$25 \cdot 10^{11}$	$0,3 \cdot 10^7$	0
Ar	40	$9400 \cdot 10^{13}$	$139 \cdot 10^{13}$	$0,04 \cdot 10^{11}$	10^2	0
Kr	83	$10 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{10}$	0	0	0
X	130	$1,2 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^6$	0	0	0
Insgesamt		10^{19}	$5 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{11}$

Der Stickstoff der Bodenluft enthält 1,170 – 1,118% Argon, d. i. weniger als atmosphärischer Stickstoff, wohl wegen der leichteren Löslichkeit des Argons (TH. SCHLÖSING FILS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **121**, 525, 604 [1895]).

2. Edelgasgehalt in Niederschlägen und Gewässern. Da Argon, Krypton und Xenon stärker löslich als Stickstoff sind, so kommen sie im Regenwasser angereichert vor. Die Luft des Regenwassers enthält etwa doppelt so viel Argon wie die atmosphärische Luft. Im Meereswasser lassen sich Argon, Helium und Neon nachweisen.

3. Edelgasgehalt von Naturgasen. In allen Naturgasen können sämtliche Edelgase nachgewiesen werden. CH. MOUREU (*Journ. Chim. physique* **11**, 63 [1913]) fand Helium in 69, Neon in 65, Argon in 70, Krypton und Xenon in 47 Quellgasen. Argon, Krypton und Xenon sind stets in Mengen vorhanden, die dem Stickstoffgehalt der Gase entsprechen (CH. MOUREU, *Journ. chem. Soc. London* **123**, 1905 [1923]; A. PIUTTI und E. BOGGIO-SERA, Atti Acc. Linc. Mem. [5] **14**, 871 [1925]; Rend. Acc. Napoli **30**, 92 [1924]).

Gase, die Kohlensäure als Hauptbestandteil führen, sind ausnahmslos sehr heliumarm. Liegt Methan oder Stickstoff als Hauptbestandteil vor, so sind die Gase heliumreich. Eine Proportionalität von Stickstoff- und Heliumgehalt ist aber nicht vorhanden. Die Zusammensetzung der Quellgase ist, was Neon, Argon, Krypton und Xenon anbetrifft, ähnlich der der Gase, die man aus dem umgebenden Gestein gewinnen kann. Es ist also ein gemeinsamer Ursprung anzunehmen. Thermalquellen weisen einen außerordentlich hohen Heliumgehalt auf, der sicher mit radioaktiven Vorgängen im Erdinnern zusammenhängt, aber nicht vom laufenden Zerfall der Uran- und Thormineralien herrühren kann. Der Edelgasgehalt von Quellgasen ist sehr oft und sorgfältig für zahlreiche Vorkommen untersucht worden, doch können wir nicht näher darauf eingehen. Wir verweisen auf die vorzüglichen Werke von RABINOWITSCH und R. J. MEYER (s. Literatur). Hier seien nur wenige Zahlen, hohen Gehalt betreffend, angeführt. Quellgas von Pechtolsdorf bei Wien enthält 1,1 *Vol.-%* Helium + Argon, von Vöslau bei Wien 1,2 *Vol.-%* Helium + Argon, Grabenbäckerquelle von Bad Gastein 1,181 *Vol.-%* Helium, 0,169 *Vol.-%* Argon, Höllengasstollen von Baden-Baden 0,85 *Vol.-%* Helium, Quellgas aus Wildbad 0,71 *Vol.-%* Helium, 1,56 *Vol.-%* Argon. Die Source Santala in Santenay enthält 10,31 *Vol.-%* Helium + Neon, 0,76 *Vol.-%* Argon + Krypton + Xenon. Ähnliche Ziffern weisen die übrigen Quellen von Santenay auf.

Schlagende Wetter enthalten selten mehr als 0,05 *Vol.-%* Helium. Da diese Wetter aber sehr stickstoffarm sind, so ist manchmal die Konzentration des Heliums im Stickstoff beträchtlich, so im Grubengas von Agrappe (Mons in Belgien), in dem sich das Helium + Argon zu 14,33 *Vol.-%* im Stickstoff konzentriert. Die durch Ventilation aus den Kohlengruben täglich entfernten schlagenden Wetter ergeben eine Riesenmenge Gas. Nach E. CZAKO (*Ztschr. anorgan. Chem* **82**, 249 [1913]) wurden 1898 allein im Ruhrgebiet 1 200 000 m^3 Methan täglich in die Atmosphäre gelassen. Das würde bei einem mittleren Heliumgehalt von 0,01 *Vol.-%* im Jahre 43 000 m^3 ausmachen. Man ersieht leicht, daß mit den schlagenden Wettern alljährlich viele 100 000 m^3 Helium in die Luft gehen.

Von Erdgasquellen in Europa sei die von Neuengamme bei Hamburg erwähnt, die etwa 0,05 *Vol.-%* Argon und etwa 0,015 *Vol.-%* Helium führt.

Ausgedehnte und ergiebige heliumhaltige Erdgase finden sich in den Vereinigten Staaten. Ihr Gehalt an Helium wurde auf das ausführlichste untersucht (s. z. B. H. P. CADY und D. F. MC FARLAND, *Journ. Amer. chem. Soc.* **29**, 1523 [1903]; R. B. MOORE, J. Franklin Inst. **191**, 145 [1921]; G. S. ROGERS, U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. No. 151 [1921]; R. B. MOORE, *Journ. Ind. engin Chem.* **18**, 198 [1926]). Es gibt fünf größere Heliumvorkommen. Eines auf der Grenze von Kansas und Oklahoma. Es enthält die heliumreichsten Quellen (bis 2,13 *Vol.-% He*), wurde lange ausgebeutet, war aber 1918 nur noch wenig ergiebig. Das 2. Gebiet liegt südlich auf der Grenze zwischen Oklahoma und Texas. Heliumgehalt bis 1,2 *Vol.-%*. Ergiebigkeit beträchtlich. Die nördlichst gelegenen Petrolia-Quellen lieferten 1918 die größten Mengen Helium. Zwischen diesen beiden Gebieten gibt es in Oklahoma zahlreiche Quellen mit 0,1 – 0,5 *Vol.-%* Helium, desgleichen in den weiter östlich gelegenen Staaten, insbesondere im Staate Ohio in Vinton County eine Gruppe heliumhaltiger Quellen mit bis 0,5% Helium von großer Ergiebigkeit (3. Gebiet). Ein 4. Gebiet liegt im Staate Montana (0,27% *He*); es scheint mit einem canadischen Vorkommen im Staate Alberta (Bow-Island-Quellen) in Zusammenhang zu stehen. In Californien im Bezirk Ventura findet sich schließlich vereinzelt eine Heliumquelle mit 0,36 *Vol.-%* Gehalt (5. Gebiet). Die Heliumquellen im Osten der Vereinigten Staaten liegen in dem Gebiet, das etwa 60% der Weltproduktion an Erdöl liefert. Zum Teil kommt das Gas wie in Petrolia aus größeren Tiefen als das Öl selbst. Hier liegt der Ursprung des Öles nur 100 *m* tief, der des Gases 500 *m*. Relativ selten sind Quellen, die gleichzeitig Gas und Öl liefern. In den beiden Hauptheliumgebieten der Vereinigten Staaten sind die Gase der tieferen Schichten heliumärmer als die der höheren Schichten (s. Erdöl). Im Ohiogebiete wird aber gleicher Heliumgehalt in Gasen aus 200 – 300 *m* Tiefe wie in solchen aus 700 – 800 *m* Tiefe gefunden. Die Gasquellen des Westens Amerikas sind zumeist heliumarm. Stets ist das Helium mit Stickstoff vergesellschaftet. Die Gesamtergiebigkeit der amerikanischen Erdgasquellen wird auf etwa 17 – 18 · 10^6 m^3 jährlich geschätzt. Die Ergiebigkeit ist eine sehr schwankende Größe. Da Helium ein Produkt des radioaktiven Zerfalls ist, kann es sich leicht im Laufe geologischer Zeiträume in großen Mengen bilden, die zum Teil von Mineralien okkludiert werden, zum Teil aber frei bleiben oder von den Mineralien wieder abgegeben werden und sich da, wo ihnen kein Ausgang frei bleibt, in großen Mengen sammeln. Daraus folgt, daß sehr heliumreiche Quellen nur von kurzer Lebensdauer sein können. In der Tat beträgt die Lebensdauer der amerikanischen Quellen nur 3 – 20 Jahre. So betrug die von Petrolia gelieferte Gasmenge 1907, als die Bohrungen anfingen, etwa 3,5 · 10^9 m^3, entsprechend 3,5 · 10^7 m^3 Helium (bei 1% Gehalt); 1919 wurde die Ergiebigkeit auf 0,9 × 10^6 geschätzt. Jetzt ist die Quelle der Erschöpfung nahe. Doch sind die Vorräte in den Vereinigten Staaten auch jetzt noch sehr groß, und es werden immer noch neue Gebiete erschlossen.

In Canada gibt es gleichfalls heliumreiche Erdgasquellen (J. C. Mc LANNAN, Bull. Mines Branch, Dep. of Mines, Canada, No. 31 [1920]; *Journ. chem. Soc. London* **117**, 923 [1920]). Die reichsten Quellen liegen in den Staaten Ontario und Alberta. Der Heliumgehalt beträgt höchstens 0,8%, der Durchschnittsgehalt etwa 0,35%. Erwähnt sei die Hamilton-Quelle in Ontario und die ergiebigere Calgary-Quelle in Alberta. Genaue Bestimmungen des Heliumgehaltes der canadischen Quellen s. bei J. C. Mc LENNAN (*Nature* **117**, 93 [1926]).

Vulkanische Gase enthalten stets nur wenig Helium. Argon ist stets im Stickstoff vulkanischen Ursprungs in üblichen Grenzen vorhanden.

4. Vorkommen in Mineralien. Argon ist in vielen Mineralien nachgewiesen worden, desgleichen in Steinsalzeinschlüssen. Helium ist in Mineralien außerordentlich oft anzutreffen. Es ist stets mit Uran und Thor vergesellschaftet und wird als Produkt des radioaktiven Zerfalls in Uran- und Thormineralien dauernd neu gebildet. Eine Proportionalität zwischen Uran- (Thor-) und Heliumgehalt besteht nicht. Bei weitem das meiste Gas ist in den Mineralien in kleinsten Höhlungen okkludiert und wird deshalb beim Pulvern freigegeben. Ein anderer Teil ist fester, keinesfalls aber chemisch gebunden (feste Lösung?). Im Laboratorium stellt man noch jetzt kleine Mengen Helium am besten aus Mineralien her. Der Cleveit aus Norwegen, zu den Uranititen gehörig, liefert 7,2 (8,1) *cm*³ Helium aus 1 *g* Substanz, Cleveit aus Katanga 8,89 *cm*³, Bröggerit, eine Uranititabart, aus Norwegen etwa 1 *cm*³, Pechblende von Colorado 0,27 – 0,30 *cm*³, Thorianit von Ceylon 7,8 – 10,5 *cm*³, Monazit je nach Fundort 0,81 – 2,41 *cm*³. In zahlreichen anderen Mineralien sind kleinere Mengen nachweisbar. So schwankend auch der absolute Heliumgehalt der Mineralien ist, so ist doch die „Heliumzahl", die die Menge Helium in Kubikzentimetern auf 1 *g* U_3O_8 angibt, im allgemeinen von der gleichen Größenordnung, so daß der Schluß berechtigt ist, daß alles Helium radioaktiven Ursprungs ist. Aus der Heliumzahl kann man unter gewissen Voraussetzungen das Alter des Minerals berechnen.

5. Kosmisches Vorkommen der Edelgase. RAMSAY fand in einem Eisenmeteoriten aus Augusta County (Virginia) Helium; auch in anderen Eisenmeteoriten und in einem Steinmeteoriten wurde es nachgewiesen. Auf der Sonne kommt dasselbe Edelgas in der Chromosphäre vor. Weiter sind Heliumlinien in zahlreichen Fixsternspektren erkennbar.

Bildung. Nur beim Helium kann unter den hier behandelten Edelgasen von Bildung die Rede sein. Helium ist ein Abbauprodukt des radioaktiven Zerfallsprozesses, wie E. RUTHERFORD und F. SODDY zuerst vermuteten (Phil. Mag. [6] 4, 569 [1902]), als sie ihre Theorie des radioaktiven Zerfalls entwickelten, und W. RAMSAY und F. SODDI im folgenden Jahre experimentell bestätigten (*Proceed. Roy. Soc. London* **72**, 204 [1903]; **73**, 346 [1904]; Physik. Ztschr. **4**, 651 [1904]; **5**, 349 [1904]; *Ztschr. physikal. Chem.* **47**, 490 [1904]; **48**, 642 [1904]). In der Tat zeigen die aus einem mehrere Monate alten Radiumbromid in wässeriger Lösung entwickelten Gase nach Entfernung von Wasserstoff und Sauerstoff im Spektrum die Heliumlinien. Auch trockenes Radiumbromid entwickelt im evakuierten, zugeschmolzenen Quarzrohr Helium. Auch in Radiumemanation treten nach 4tägiger Aufbewahrung die Heliumlinien auf. Heliumbildung wurde experimentell bis jetzt bei folgenden Radioelementen nachgewiesen: Uranreihe: Uran, Jonium, Radium, Radiumemanation, Radium D, Polonium; Thoriumreihe: Thorium, Thorium C; Aktiniumreihe: Aktinium. Alle diese Elemente sind α-strahlend mit Ausnahme von Radium D und Aktinium. Aber auch bei diesen muß man die Heliumbildung auf Entstehung α-strahlender Zerfallsprodukte zurückführen. Es ist sicher, daß alle α-strahlenden, radioaktiven Stoffe Helium bilden. Sie sind wohl die Quelle jeglichen Heliumvorkommens. Wir können hier nicht weiter auf diese Verhältnisse eingehen. Sie werden unter „Radioaktivität" ausführlich erörtert werden.

Die mehrfach behauptete Bildung von Neon und Argon durch Zertrümmerung anderer Atomkerne muß bis auf weiteres als unbewiesen gelten.

Darstellung.

I. Darstellung von Helium allein.

a) Darstellung aus Mineralien. Sie kann durch bloßes Erhitzen oder Aufschluß erzielt werden. Ausgangsmaterialien sind zweckmäßig Cleveit, Thorianit oder Monazitsand. Während die erstgenannten Mineralien reichliche Mengen Helium liefern, z. B. 8,1 bzw. 9,5 *cm*³ aus 1 *g*, gibt Monazitsand zwar sehr viel weniger — 1 *kg* mit 5 – 7% ThO_2 bei 1000⁰ etwa 1 *l* —, steht aber in unbegrenzten Mengen zur Verfügung. Stets sind zur vollständigen Gewinnung des Gases hohe Temperaturen, 1000 – 1200⁰, erforderlich. Man verwendet Gefäße aus Quarz, Porzellan oder Eisen. Quarzröhren lassen aber einen Teil des Gases diffundieren (A. JACQUEROD und F. L. PERROT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **139**, 789 [1904]) und sind deshalb nicht zu empfehlen. Anwendung von Vakuum ist zweckmäßig. Die Methode ist für die Darstellung des Edelgases im Laboratorium wohl am einfachsten. Aus den 500 *t* Monazitsand, die in Deutschland jährlich von der Glühstrumpfindustrie verarbeitet werden, könnten als Nebenprodukt etwa 500 *m*³ Helium gewonnen werden (K. PETERS, *Naturwiss.* **13**, 746 [1925]). Man hat in praxi 5 – 10 *l* Helium aus 50 *kg* Sand erhalten können (H. SCHULTZE, *Ann. Physik* [4] **6**, 307 [1901]; HOLBORN und H. SCHULTZE, ebenda [4] **47**, 1104 [1915]). Der Sand wird zur Gewinnung des Gases

einfach vor dem Aufschluß auf 1000° erhitzt. Der Aufschluß geht dann allerdings etwas schwerer vonstatten. Die AUER-GESELLSCHAFT bringt auf solche Weise gewonnenes etwa 75%iges Helium in den Handel.

Die Gewinnung des Heliums aus Mineralien durch Zerlegung mit Kaliumbisulfat oder Schwefelsäure ist weniger praktisch als die durch bloßes Erhitzen (A. SIEVERTS und E. BERGNER, *B.* **45**, 2577 [1912]). Das aus Mineralien gewonnene Rohhelium kann als Verunreinigungen CO, CO_2, CH_4, H_2S, H, O, N, A enthalten. Die aktiven Gase bindet man zur Reinigung auf chemischem Wege. Am einfachsten ist aber die Reinigung durch Überleiten des Rohheliums über mit flüssiger Luft gekühlte Holzkohle (Cocosnußkohle u. s. w.), die außer Helium und Wasserstoff alle Gase adsorbiert (J. DEWAR, *Proceed. Roy. Soc. London* **74**, 127 [1904]; G. GEHLHOFF, Physik. Ztschr. **14**, 339 [1913]). Den Wasserstoff kann man schließlich leicht durch erhitztes Kupferoxyd oxydieren. Neon ist sehr schwer zu entfernen, ist aber auch im allgemeinen nicht vorhanden, wenn man bei der Darstellung des Rohgases Luft sorgfältig ferngehalten hat. Auch die Eigenschaft des Heliums, durch etwa 1100° heiße Quarzröhren zu diffundieren, kann zur Reinigung benutzt werden (A. JACQUEROD und F. C. PERROT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **144**, 135 [1907]; F. PANETH und K. PETERS, *D. R. P.* 431 507).

b) Darstellung aus Erdgasen. Die Heliumdarstellung aus Erdgasen wurde von den Vereinigten Staaten, als sie in den Weltkrieg eintraten, in großem Maßstabe begonnen. Es wurden zunächst die Gasquellen des Petroliafeldes verarbeitet, die bei hohem Heliumgehalt sehr ergiebig waren. Das Gas enthält 0,93 *Vol.-% He*, 3,13 *Vol.-% N*, 0,52 *Vol.-% O*, 56,85 *Vol.-%* Methan, 10,33 *Vol.-%* Äthan u. s. w., 0,25 *Vol.-%* CO_2. Die Ergiebigkeit betrug 1918 6000 m^3 Helium, ließ aber sehr bald nach. 1919 wurde die Gasentnahme auf $2{,}8 \times 10^5$ m^3 täglich beschränkt, was etwa 2500 m^3 Helium entspricht. Zwar sollte 1926 das Gas dem Versiegen nahe sein, doch sind wahrscheinlich andere Heliumquellen in der Nähe erschlossen worden. Das Petrolia-Erdgas wurde in einer 150 *km* langen Leitung nach Fort Worth (Texas) geleitet und dort als Leuchtgas benutzt. 1918 errichtete das amerikanische Marineamt 3 Versuchsanlagen nach den Verfahren von LINDE und CLAUDE, von denen sich nur die eine, die nach LINDE arbeitete, bewährt hat. Das Verfahren, nach dem auch jetzt im großen gearbeitet wird, besteht in der Kompression, Gegenstromabkühlung und Abdrosselung des Gases nach LINDE, wobei das Methan sich verflüssigt und ein Gas von 93–95% *He* abgeschieden wird, das man durch Überleiten über aktive Kohle bei tiefer Temperatur von den darin noch enthaltenen Kohlenwasserstoffen vollständig befreit.

Eine ausführliche Beschreibung der jetzigen Anlage findet man in dem Buch von RABINOWITSCH (s. Literatur) sowie zusammenfassende Darstellungen der industriellen Heliumgewinnung bei: F. G. COTTRELL, *Chem. metallurg. Engin.* **20**, 104 [1919]; *Chim. et Ind.* **2**, 525 [1919]; *Engin-Mining Journ.* **107**, 574 [1919]; R. B. MOORE, Journ. Franklin Inst. **191**, 145 [1921]; Trans. Amer. elektrochem. Soc. **39**, 39 [1921]; *Nature* III, 88 [1922]; *Journ. Ind. engin. Chem.* **18**, 198 [1926]; P. DAMM, *Ztschr. angew. Chem.* **35**, 121 [1922]; GOHLCKE, *Umschau* **23**, 487 [1916]; DAVIS, *Engin-Mining Journ.* **109**, 84 [1920]; W. LESNIANSKI, Przemysl Chem. **3**, 53 [1920]; *Chem. Ztrlbl.* **1920**, IV, 431; A. G. WOROBJEW, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 2623; A. LEPAPE, *Technique moderne* **19**, 1 [1927]; G. PORLEZZA, *Giorn. Chim. ind. appl.* **2**, 638, 687 [1920]; MC LENNAN, *Journ. Chem. Soc. London* **117**, 923 [1920]; *Chem. Trade Journ.* **66**, 827 [1920].

Das neue Heliumwerk unterstand zuerst dem Navy-Departement, dann dem Bureau of Mines. Es besteht aus 6 Einheiten, die je 1200 m^3 Naturgas stündlich bewältigen können. Es war auf eine Leistung von etwa 850 m^3 90%igen Heliums pro Tag berechnet. Die tatsächliche Produktion betrug 1922 durchschnittlich 400 m^3 täglich, 1924 600 m^3. Die Gesamtproduktion bis 1926 wird zu 700 000 m^3 angegeben, davon 600 000 m^3 nach dem 30. September 1923, also 1924–1925 durchschnittlich 750 m^3 täglich. Die Kosten betrugen 1922 3,5–4 $ pro 1 m^3, 1924 2,6 $, 1925 1 $, Amortisation des investierten Kapitals nicht einbegriffen. 1927 betrug der Preis nur noch 4½ Cents pro Kubikfuß (R. B. MOORE, Oil Gas Journ. **26**, Nr. 4, G. 229 [1927]).

Auch in Canada wurde eine Zeitlang Helium fabrikmäßig aus Erdgasen hergestellt, zuerst in Hamilton (Ontario), dann in Calgary (Alberta). Letztere Anlage arbeitete vom 1. Dezember 1919 bis 17. April 1920, regelmäßig 87–90%iges Helium liefernd, nach dem CLAUDEschen Verfahren. Nach der Reinigung war das Gas sogar über 99%ig (J. C. MC LENNAN, *Journ. chem. Soc. London* **117**, 923 [1910]; *Nature* **117**, 93 [1926]; M. BRIDEL, Journ. Pharm. Chin. **22**, 428 [1920]).

Über die Befreiung des Heliums von Stickstoff (12% und sogar 20%) durch Überleiten über Kohle s. J. C. MC LENNAN, *Journ. chem. Soc. London* **117**, 923 [1920]; E. EDWARDS und R. T. ELWORTHY, Proceed. Roy. Soc. Canada 13, III, 47 [1919]; R. J. LANG, ebenda **17**, III, 181 [1923]; MC LENNAN und G. M. SHRUM, ebenda 16, III, 181 [1922]; **17**, III, 21 [1923]; J. B. MOORE, *Journ. Ind. engin. Chem.* **18**, 198 [1926]. Dieses Verfahren, mittels dessen man alle Gase außer Helium bei – 120°, ja schon bei – 100° an Kohle bindet, funktioniert sehr gut und wurde eine Zeitlang im Heliumwerk von Fort Worth ausgeführt. Es ist aber nicht zur Reinigung nötig, da man, wie erwähnt, durch bloße Abkühlung auch zum Ziel kommt, was billiger ist. Man kann mit dem Kohleverfahren Helium mit 20% Stickstoff im kontinuierlichen Betriebe auf 98% bringen.

c) Darstellung des Heliums aus Quellgasen. Sie ist mehrfach ausgeführt worden. So gewann J. DEWAR (*Chem. News* **84**, 293 [1901]) aus dem Quellgas von Bath das Edelgas. Besser geeignet sind die Quellgase von Bourbon-Lancy, Maizières und Santanay, die 15% – 10% Helium enthalten (E. BONTY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **145**, 225 [1907]). Doch genügt die Ergiebigkeit aller dieser Quellen nicht für eine technische Gewinnung. Zweckmäßige Apparate zur Untersuchung von Quellgasen auf Heliumgehalt beschreiben CH. MOUREU (*Compt. rend. Acad. Sciences* **142**, 1155 [1905]; **143**, 795 [1906]) sowie H. SIEVEKING und L. LAUTENSCHLÄGER (*Ztschr. physikal. Chem.* **13**, 1043 [1913]; s. auch W. CHLOPIN und A. LUKASUK, *B.* **58**, 2392 [1915]).

d) Darstellung von Helium aus Luft. Dieses Verfahren hängt eng mit der Gewinnung der übrigen Edelgase aus Luft zusammen und wird deshalb zweckmäßig im folgenden Abschnitt behandelt.

II. Darstellung von Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon aus Luft.

Die folgende Tabelle gibt mit Ausnahme von Kohlensäure und Wasser die wesentlichen Bestandteile der Luft in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte an:

	He	*Ne*	N_2	*A*	O_2	*Kr*	*X*
Vol.-%	0,0005	0,0018	78,0	0,932	21,0	0,0001	0,00001
Kp	– 269°	– 246°	– 196°	– 187°	– 183°	– 172°	– 109°

W. RAMSAY und M. W. TRAVERS (*Proceed. Roy. Soc. London* **67**, 329 [1900]) trennten die Gase durch Fraktionierung von flüssiger Luft. Helium und Neon sind leichter flüchtig als Argon, Krypton und Xenon und reichern sich daher in dem stickstoffreichen Gasgemisch an, das sich aus flüssiger Luft entwickelt. Man verflüssigt dieses Gemisch und bläst Luft hindurch, die einen Teil des Stickstoffs und Argons sowie die Hauptmenge des Heliums und Neons mit sich reißt. Dann wird der Stickstoff durch die üblichen Methoden entfernt, das Restgas (Helium, Neon und Argon) verflüssigt und durch Fraktionierung vom Argon befreit. Kühlt man schließlich mit flüssigem Wasserstoff, so bleibt nur Helium gasförmig, während Neon sich verflüssigt. Holzkohle wird auch hier mit Vorteil benutzt, um alle Gase außer Helium und Neon durch Adsorption zu beseitigen. Das Verfahren ist überholt.

a) Darstellung von Helium und Neon allein. Der obigen Tabelle kann man entnehmen, daß die Abtrennung eines Gemisches von Helium und Neon aus Luft relativ leicht gelingen wird. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß dieses Gemisch nur 0,0023% der Luft ausmacht. G. CLAUDE (*Compt. rend. Acad. Sciences* **147**, 624 [1908]) ist es zuerst gelungen, technisch ein hochwertiges Helium-Neon-Gemisch (50%ig) bei der Rektifikation flüssiger Luft zu gewinnen. Bei möglichst weitgehender Verflüssigung der Luft hinterbleiben Restgase unkondensiert, in denen die beiden Edelgase angereichert vorliegen. Dieses Gemisch behandelt man mit reinem, flüssigem Stickstoff, dem kältesten Produkt, das die Luftverflüssigung liefert. Während man den flüssigen Stickstoff im Kühler verdampft, hält man den Druck des Restgases höher als den des Stickstoffs. Dadurch bewirkt man, daß aller Sauerstoff und der größte Teil des Stickstoffs den Restgasen entzogen wird und ein wesentlich aus Helium und Neon bestehendes Gemisch hinterbleibt. Da die Verflüssigungsanlagen von CLAUDE auf reinen Stickstoff hinarbeiten, kann man ihnen also zweckmäßig die Darstellung des Helium-Neon-Gemisches angliedern (CLAUDE, *D. R. P.* 239322). Neueste Apparate von CLAUDE (*D. R. P.* 321241) gestatten die Gewinnung des Helium-Neon-Gemisches unter gleichzeitiger Darstellung von reinem Sauerstoff oder Stickstoff, wie im Beitrag Luft, flüssige und Stickstoff genauer erläutert werden wird. Man erhält aus 1000 m^3 Luft etwa 20 *l* Gemisch. Bei einem Probeversuch mit einem CLAUDE-Apparat wurden in 8^h aus 2670 m^3 Luft 386 m^3 98%iger Sauerstoff und 82 *l* 50%iges Helium-Neon-Gemisch gewonnen, während der abziehende Stickstoff noch 8,2% Sauerstoff enthielt. Das rohe Gemisch der beiden Edelgase enthält noch etwa 50% Stickstoff, der durch wiederholte Abkühlung, Reinigung mit Kohle oder auf chemischem Wege entfernt wird. Man kann zur Reinigung das Gasgemisch auch unter 50 – 100 *Atm.* Druck durch eine mit siedendem Stickstoff gekühlte Spirale leiten. Da sich Helium-Neon wenig in Stickstoff und flüssiger Stickstoff wenig in dem Helium-Neon-Gasgemisch löst, erzielt man eine sehr wirksame Reinigung (GESELLSCHAFT FÜR LINDES EISMASCHINEN, *D. R. P.* 417572).

Genauere Angaben über das Verfahren der Helium-Neon-Gewinnung findet man bei G. CLAUDE, Flüssige Luft, deutsch von L. KOLBE, Leipzig 1920; Air liquide, oxygène, azote, gaz rares, 2 Aufl., Paris 1926; derselbe, *Compt. rend. Acad. Sciences* **147**, 624 [1908]; PH. SIEDLER, *Umschau* **24**, 466 [1920]. *Griesheim* (*D. R. P.* 240876) und

G. F. JAUBERT (*D. R. P.* 262728) erhalten auf ähnliche Weise Helium-Neon-Gemische. Das Gemisch ist ein Handelsprodukt der L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGE CLAUDE, Frankreich, der GESELLSCHAFT FÜR LINDES EISMASCHINEN und von *Griesheim*. Die zweitgenannte Gesellschaft lieferte z. B. 1927 Neon (75—78%ig) und Helium (25—23%ig), ferner Neon (99%ig mit 1% Helium) und Helium (98—99%ig mit 2—1% Neon).

Die Isolierung der beiden Einzelbestandteile aus dem Gasgemisch gelingt nur mit Hilfe von flüssigem Wasserstoff. Die Trennung ist nicht leicht, und insbesondere macht die Reindarstellung des Heliums erhebliche Schwierigkeiten. Man kühlt das nach CLAUDE erhaltene und von Stickstoff befreite Gasgemisch mit flüssigem Wasserstoff und pumpt das unkondensierte Helium ab. Das Verfahren muß mehrmals wiederholt werden (W. MEISSNER, *Naturwiss.* **13**, 695 [1925]). A. CROMMELIN (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **42**, 814 [1923]) stellte aus einem Helium-Neon-Stickstoff-Gemisch (30% *Ne*, 10% *He*, 60% N_2) gleichfalls mit Hilfe von flüssigem Wasserstoff Helium dar und reinigte es durch Überleiten über auf —190° abgekühlte Holzkohle. Er konstruierte auch einen Apparat zur weiteren Reinigung mittels Wasserstoffs durch Fraktionierung unter Verwerfung der extremen Fraktionen.

Die Adsorption mit Kohle ist ein wichtiges Mittel zur Trennung der Edelgase. Kohle, die nur auf —100° gekühlt ist, läßt Helium und Neon intakt (W. RAMSAY, *Proceed. Roy. Soc. London* [A] **76**, 111 [1905]). Unter Umständen kann man sogar noch aus mit flüssiger Luft gekühlter Kohle diese beiden Gase quantitativ wegpumpen (RAMSAY, Darstellung der Edelgase in STÄHLERS Handbuch der Methoden der anorganischen Chemie, Bd. IV, S. 17 [1916—1926]). CH. MOUREU, *Journ. Chim. physique* **11**, 63 [1913]; s. auch S. VALENTINER und R. SCHMIDT, Berl. Akad. Ber. **1905**, 816; *Ann. Physik* [4] **18**, 187 [1905]; F. PANETH, K. PETERS und H. GEHLEN, Bd. **59**, 2039 [1926]). RAMSAY (*Proceed. Roy. Soc. London* [A] **76**, 111 [1905]) benutzte aber auch mit flüssiger Luft gekühlte Kohle, um Helium einigermaßen von Neon zu trennen. Doch war das abgepumpte Helium nicht ganz neonfrei — zur Erzielung völliger Reinheit muß man wohl, wie oben gesagt, die Reinigung mittels flüssigen Wasserstoffs durchführen —. Dagegen ist das aus der Kohle freigemachte Neon völlig rein. H. S. WATSON und F. P. BURT (*Journ. chem. Soc. London* **97**, 810 [1910]) stellen sogar reines Neon durch systematische Kohlefraktionierung des CLAUDEschen Helium-Neon-Stickstoff-Gemisches dar. Reinigung von Neon durch elektrische Entladungen von hoher Spannung und geringer Intensität s. R. A. BARRIÈRE, *F. P.* 614473 [1926] und *Zus. P. F. P.* 31936. F. PANETH und K. PETERS (*D. R. P.* 431507) erhalten durch einmalige Diffusion des Helium-Neon-Gemisches gegen erhitzte Glasflächen reines Helium.

b) Darstellung von Argon. *α)* Bei der Luftverflüssigung. Die Verflüssigung der Luft und Trennung in Stickstoff und Sauerstoff durch Fraktionierung liefert als Nebenprodukt ein Rohargon, verunreinigt besonders durch Krypton und Xenon. Bei der Fraktionierung arbeitet man entweder auf reinen Sauerstoff hin, wobei sauerstoffhaltiger Stickstoff aus der Verflüssigungsanlage entweicht, oder auf reinen Stickstoff, wobei stickstoffhaltiger Sauerstoff in der Anlage zurückbleibt. Da der Siedepunkt des Argons in der Mitte zwischen dem des Sauerstoffs und Stickstoffs liegt, reichert es sich im mittleren Teile der Rektifikationskolonne an und breitet sich von hier aus entweder nach dem oberen Teile der Kolonne, dem Sauerstoff zu, aus oder nach dem unteren Teile, dem Stickstoff zu, u. zw. verschieden schnell nach beiden Richtungen, was von der Heizung unten und der Kühlung oben abhängt. Durch Regulierung von Druck und Temperatur kann man erreichen, daß das Argon bei dem flüssigen Sauerstoff bleibt oder mit dem gasförmigen Stickstoff entweicht oder sich auf beide Fraktionen verteilt, hat es also in der Hand, den einen Hauptbestandteil rein und argonfrei zu gewinnen.

Wechselt man mit der Fraktionierung ab, einmal auf reinen Sauerstoff, darauf auf reinen Stickstoff hinarbeitend, so erhält man eine argonreiche Mittelfraktion, die man weiter chemisch reinigt, wobei man natürlich den leichter chemisch zu entfernenden Sauerstoff lieber als Verunreinigung in Kauf nimmt. Man kann aber auch der Mitte der Rektifikationssäule direkt argonreiche Gase entnehmen, ohne sie in einem der beiden Hauptbestandteile anzureichern.

Führt man die Fraktionierung der Luft in einer einzigen Fraktionierung derart aus, daß nicht 100%iger Sauerstoff, sondern nur 96—97%iger resultiert, wie es im großen bei der Sauerstoffgewinnung meist geschieht, so bestehen die 3—4% Verunreinigungen zumeist aus Argon und höchstens 1% Stickstoff. In der Tat enthält der nach G. CLAUDE gewonnene 96%ige Sauerstoff 3% Argon (*Compt. rend. Acad. Sciences* **151**, 752 [1916]), der von der LINDE-GESELLSCHAFT fabri-

zierte 97%ige Sauerstoff 2,7% Argon (E. W. MOREY, *Journ. Amer. chem. Soc.* **34**, 491 [1912]). Sorgfältiger fraktionierter Sauerstoff der OXYHYDRIC A. G. enthielt, diesen Ausführungen entsprechend, nur 0,83% Argon (M. BODENSTEIN und L. WACHENHEIM, Bd. **51**, 265 [1918]). Diesem argonreichen Sauerstoff wird nun auf chemischem Wege der Sauerstoff entzogen.

G. CLAUDE (*Compt. rend. Acad. Sciences* **151**, 752 [1910]) benutzt zur Entfernung des Sauerstoffs metallisches Kupfer. Er beschickt ein 60 *cm* langes Kupferrohr von 6 *cm* Durchmesser mit 2,5 *kg* reduziertem Kupferoxyd und leitet über das erhitzte Metall das sauerstoffreiche Argon. In 2 h ist das Kupfer erschöpft und aus 360 *l* Gasgemisch 4–6 *l* Argon gewonnen. Natürlich erfordert dieses Verfahren im Großbetriebe riesige Kupfermengen, die immer regeneriert werden müssen, also große Reaktionsräume, und hat ferner den Nachteil, daß man nur intermittierend arbeiten kann. Über Reinigung des sauerstoffreichen Argons mittels geschmolzener Metalle s. das *A. P.* 1 555 570 [1922] der LINDE AIR PRODUCTS COMP., Ohio. *Griesheim* entfernt den Sauerstoff durch Verbrennung mit Wasserstoff, Acetylen oder anderen brennbaren Gasen (*D. R. P.* 295 572 [1913]; s. auch M. C. NEUBURGER, Neueste Erfindungen **48**, 87 [1921]). Bei diesem Verfahren braucht man als Reaktionsgefäß nur eine kleine Kammer. Durch fein verteiltes Kupfer oder ein anderes Metall kann man die Verbrennung katalytisch beschleunigen. Auch ein Teil des ev. vorhandenen Stickstoffs wird hierbei oxydiert. Hinter der Verbrennungskammer befindet sich ein Kupferröhrchen, das durch seine Farbveränderung anzeigt, ob Sauerstoff oder Wasserstoff im Überschuß vorhanden ist. Liegt überschüssiger Wasserstoff vor, so kann man ihn nach dem *D. R. P.* 353 743 [1920] der PATENT-TREUHANDGESELLSCHAFT FÜR ELEKTRISCHE GLÜHLAMPEN durch Verflüssigung des Argons beseitigen. Liegt überschüssiger Sauerstoff vor, so entfernt man zweckmäßig seine Hauptmenge durch Verbrennung mit Wasserstoff oder Leuchtgas, den Rest durch Behandlung mit geschmolzenen Alkalimetallen (Kalium, Natrium) (GESELLSCHAFT FÜR LINDES EISMASCHINEN, *D. R. P.* 311 958). Am besten verwendet man die flüssige Legierung von Kalium und Natrium, die, auf nicht zu hohe Temperatur erhitzt, den Sauerstoff begierig absorbiert, indem sie Alkalisuperoxyd bildet. 1 *kg* Kalium kann 0,6 m^3 Sauerstoff, 1 *kg* Natrium 0,5 m^3 aufnehmen. Eine Laboratoriumseinrichtung zur Darstellung von Argon aus Bombensauerstoff, mit Wasserstoffverbrennung arbeitend, beschreiben M. BODENSTEIN und L. WACHENHEIM (*B.* 51, 265 [1918]). Sie erkennen das richtige Mischungsverhältnis von Sauerstoff und Wasserstoff an einem Strömungsmanometer, das in diesem Falle ein Geschwindigkeitsminimum des Gasstromes anzeigt.

Die GESELLSCHAFT FÜR LINDES EISMASCHINEN führt die Darstellung des Argons durch eine dreifache Rektifikation durch (*D. R. P.* 301 940, 313 120, 319 992, 311 958). In der ersten Rektifikationssäule erhält man reinen Stickstoff und Sauerstoff, der noch etwas Stickstoff, aber schon 3–5% Argon enthält. Er wird in der zweiten Rektifikationssäule in reinen Sauerstoff und ein Gemisch, das etwa gleiche Teile Stickstoff und Argon neben 10% Sauerstoff enthält, gespalten. Aus diesem gewinnt man in der dritten Säule außer reinem Stickstoff ein Gemisch von etwa 60% Argon, 30% Sauerstoff und 10% Stickstoff (G. HOLST und L. HAMBURGER, *Ztschr. physikal. Chem.* **91**, 513 [1916]). Details dieses Verfahrens wird man in dem Artikel Stickstoff (bzw. Luft, flüssige) finden. Wir begnügen uns hier damit, die Resultate hervorzuheben. Es folgt nunmehr die Entfernung des Sauerstoffs auf chemischem Wege (Kalium, Natrium), die man aber auch schon zwischen der zweiten und dritten Rektifikation vornehmen kann. Früher bestand das Handelsprodukt der LINDE-GESELLSCHAFT aus etwa 85% Argon und 15% Stickstoff, jetzt liefert sie 90–95%iges, nur 10–5% Stickstoff enthaltendes Argon. Das Gemisch wird direkt zur Füllung von Halbwattlampen gebraucht. Außerdem kann man von der LINDE-GESELLSCHAFT 99,5%iges Argon beziehen, das nur durch 0,5% Stickstoff und 0,1% Sauerstoff verunreinigt ist.

Im Verfahren von CLAUDE (G. CLAUDE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **166**, 492 [1918]; L'AIR LIQUIDE, *D. R. P.* 329 542, 403 654; s. auch F. POLLITZER, *Ztschr. kompr. flüss. Gase* **22**, 71 [1922]) wird wie bei dem LINDE-Prozeß zunächst reiner Stickstoff und Rohsauerstoff mit 4–5% Argon und etwas Stickstoff erzeugt. Dann aber wird der Rohsauerstoff nicht wie bei LINDE in reinen Sauerstoff und ein Argon-Stickstoff-Gemisch zerlegt, sondern in drei Fraktionen: reinen Stickstoff, fast reinen Sauerstoff und fast stickstofffreies Argon. Es resultiert ein Argon, das 75–80% Edelgas, 18–24% Sauerstoff und nur 1–2% Stickstoff enthält, also auf chemischem Wege (Verbrennen mit Wasserstoff) leicht auf etwa 98% Gehalt gebracht werden kann.

Die sonstigen Verfahren, ein Rohargon bei der Luftverflüssigung zu gewinnen, sind z. Z. ohne Bedeutung (s. E. BARBET, *A. P.* 1 512 268 [1919]); H. FILIPPO, P. SCHOONENBERG

PHILIPS GLÜHLAMPENFABRIK, *D. R. P.* 322 138; M. ZACK, *E. P.* 179 947 [1922]; COMP. FRANÇAISE POUR L'EXPLOITION DES PROCÉDÉS THOMSON-HOUSTON, *F. P.* 595 470 [1925]).

β) Darstellung von Argon direkt aus Luft. Dieses Gewinnungsverfahren benutzt chemische Mittel, um die mehratomigen Gase der Luft zu entziehen. Ein äußerst wirksames Mittel ist das Calciumcarbid. Es absorbiert nicht nur den Sauerstoff, sondern bindet bekanntlich auch den Stickstoff unter Bildung von Calciumcyanamid. Man verwendet das Calciumcarbid zweckmäßig mit einem Zusatz von 10% Calciumchlorid, d. i. das POLZENIUSSsche Gemisch (GESELLSCHAFT FÜR STICKSTOFFDÜNGER, G. M. B. H., Westeregeln, *D. R. P.* 163 320 [1901]). Dadurch wird die Reaktionstemperatur beträchtlich, auf etwa 800°, herabgesetzt (G. BREDIG, W. FRÄNKEL und E. WILKE, *Ztschr. Elektrochem.* **13**, 69, 605 [1907]). Das Verfahren ist von FR. FISCHER und Mitarbeitern ausgearbeitet worden. Es gestattete beispielsweise, mit Hilfe von 7 *kg* Carbid in zwei Tagen 11 *l* Argon aus Luft herzustellen (FR. FISCHER, *B.* **40**, 1110 [1907]; derselbe und O. RINGE, *B.* **41**, 2017 [1908]; derselbe und G. ILIOVICI, *B.* **42**, 534 [1909]; derselbe und O. HÄHNEL, *B.* **43**, 1435 [1910]; derselbe und V. FROBOESE, *B.* **44**, 92 [1911]; A. SIVERTS und E. BERGNER, *B.* **45**, 2577 [1912]; H. SIEVEKING und L. LAUTENSCHLÄGER, Physik. Ztschr. **13**, 1043 [1913]). Während der Stickstoff vom Calciumcarbid unter Bildung von Calciumcyanamid gebunden wird, spielen sich bei der Einwirkung von Sauerstoff auf das Carbid mehrere Reaktionen gleichzeitig und nacheinander ab. Es können sich Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Kohlenstoff bilden. Letzterer findet sich stets im Rückstande neben Calciumoxyd. Aus Feuchtigkeit gebildeter Wasserstoff, ev. entstandene Kohlenwasserstoffe, etwas Kohlenoxyd werden durch glühendes Kupferoxyd oxydiert. Die Verbrennungsprodukte werden durch festes Ätzkali, *konz.* Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gebunden.

γ) Reinigung des Argons. Wie schon erwähnt, ist es vorteilhaft, bei der Argongewinnung durch Luftfraktionierung so zu arbeiten, daß man als Verunreinigung Sauerstoff, nicht Stickstoff, behält, weil ersterer auf chemischem Wege leichter zu beseitigen ist als letzterer. Man steht aber oft, auch in der Technik, vor der Aufgabe, Stickstoff aus Argon zu entfernen. Dies kann z. B. erreicht werden, wenn man nach Zugabe von Sauerstoff zu dem Gasgemisch eine Funkenstrecke es durchschlagen läßt, so daß sich Stickoxyde bilden, die man durch Alkalilauge absorbiert. Bekanntlich haben schon die Entdecker des Argons dieses Verfahren benutzt (s. auch RAYLEIGH, *Journ. chem Soc. London* **71**, 181 [1897]; A. BECKER, *Ztschr. Elektrochem.* **9**, 600 [1903]; F. HENRICH, ebenda **15**, 749 [1909]). Den Überschuß an zugesetztem Sauerstoff muß man dann chemisch entfernen, am besten mittels Phosphors (W. RAMSAY und M. W. TRAVERS, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* [A] **19**, 747 [1901]; *Ztschr. physikal. Chem.* **38**, 641 [1901]; A. V. ANTROPOFF, *Ztschr. Elektrochem.* **25**, 269 [1919]). RAYLEIGH absorbierte ihn mit glühendem Kupfer. Man kann den Stickstoff des Rohargons ferner an Metalle binden, die in der Hitze Nitride bilden, wie Lithium, Magnesium, Calcium. Das erstgenannte Metall ist für den Zweck sehr geeignet, aber seines hohen Preises wegen unökonomisch (GUNTZ, *Compt. rend. Acad. Sciences* **120**, 777 [1895]; H. N. WARREN, *Chem. News* **74**, 6 [1896]), während Calcium wohl in jeder Hinsicht praktisch anzuwenden ist (GUNTZ und H. BASSET, *Bull. Soc. chim. France* [3] **35**, 404 [1906]; F. SODDY, *Proceed. Roy. Soc. London* [A] **78**. 429 [1907]; *Chem News* **95**, 5, 28, 42, 51 [1907]), weil es außer Stickstoff auch alle anderen vorhandenen Verunreinigungen, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlendioxyd, Wasser, Stickoxyde, zu binden vermag. Form und Vorbehandlung des Metalls sowie Abwesenheit bestimmter Verunreinigungen sind von wesentlicher Bedeutung für die Temperatur, bei der die Absorption am wirksamsten verläuft. Wirklich reines Calcium absorbiert unterhalb seines Schmelzpunktes nichts (O. RUFF und H. HARTMANN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **121**, 167 [1922]). Von Beimengungen scheint Calciumnitrid am geeignetsten zu sein, die Absorption katalytisch zu beschleunigen. Ein Zusatz von 5% ist zweckmäßig (vgl. R. BRANDT, *Ztschr. angew. Chem.* **27**, 424 [1914]; A. SIEVERTS, *Ztschr. Elektrochem.* **22**, 15 [1916]; *Chem.-Ztg.* **39**, 804 [1915]; A. SIEVERTS und R. BRANDT, *Ztschr. angew. Chem.* **29**, 402 [1916]; R. BRANDT, *D. R. P.* 296 115 [1915]; 314 907 [1916]). O. RUFF und E. FÖRSTER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **131**, 321 [1923]) konstruierten einen Apparat, in dem man mit Calcium-Calciumnitrid technisches 85%iges Argon reinigen kann. Dieses Verfahren ist längere Zeit technisch angewendet worden. L. MAQUENNE (*Compt. rend. Acad. Sciences* **121**, 1147 [1895]) ersetzt das Calcium durch ein Gemisch von Calciumoxyd und Magnesium, die sich in der Hitze zu Calcium und Magnesiumoxyd umsetzen. Weitere Kombinationen werden von W. RAMSAY und M. W. TRAVERS (*Ztschr. physikal. Chem.* **28**, 241 [1899]), H. MOISSAN und A. RIGAUT (*Compt. rend. Acad. Sciences* **137**, 773 [1903]) empfohlen. Namentlich hat sich das HEMPELsche Gemisch, bestehend aus 1 Tl. Magnesium, 5 Tl. Calcium und 0,25 Tl. Natrium, bewährt. Auf die Reinigung des Argons mit dem POLZENIUSSschen Gemisch, das zur Darstellung des Argons aus Luft dient (s. o.), braucht hier nur noch hingewiesen zu werden.

c) Darstellung von Krypton und Xenon. Sie hat natürlich nur wissenschaftliches Interesse und ist sehr schwierig angesichts der so geringen Menge der beiden Erdgase in der Luft. Im allgemeinen arbeitet man nach dem Verfahren, mittels dessen RAMSAY und TRAVERS die beiden Gase entdeckten (*Proceed. Roy. Soc. London* **63**, 405 [1898]; *Ztschr. physikal. Chem.* **26**, 362 [1898]; *Chem. News* 78, 154 [1898]). Man läßt Rückstände von der Verdampfung größerer Mengen flüssiger Luft oder flüssigen Sauerstoffs bis auf einige Liter Flüssigkeit verdampfen, entfernt aus dem Rest Dämpfe organischer Natur, dem Schmieröl entstammend, durch Verbrennung, absorbiert Sauerstoff und Stickstoff auf chemischem Wege und fraktioniert das restierende Gemisch von viel Argon und wenig Krypton und Xenon nach seiner Kondensation unter einem Druck von etwa 2 *Atm*, um die Hauptmenge des Argons zu beseitigen. Dann folgt weitere Fraktionierung bei gewöhnlichem und schließlich bei vermindertem Druck. Krypton hat bei −190° einen Dampfdruck von etwa 7,5 *mm*, Xenon nur von 0,04 *mm*. Xenon verdampft also im Vakuum nur sehr langsam, während Krypton zum größten Teile leicht abgepumpt werden kann. Der Prozeß muß so oft wiederholt werden, bis die Bestimmung der Dichte die Reinheit der beiden Gase anzeigt (s. auch R. B. MOORE, *Proceed. Roy. Soc. London* [A] **81**, 195 [1908]; F. W. ASTON, ebenda **103**, 462 [1923]).

Eine mit Krypton und Xenon angereicherte Fraktion will die L'AIR LIQUIDE SOC. ANON. POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGE CLAUDE bei der technischen Luftrektifikation gewinnen (*E. P.* 227 880 [1924], *F. P.* 29886 [1924], *Zus. P.* zu *F. P.* 592 797; *Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 2573).

Aus dem Rohargon kann man Helium und Neon, wie früher beschrieben, durch Absorption mit Kohle entfernen. Dieselbe Methode kann auch zur Isolierung von Krypton und Xenon dienen (S. VALENTINER und R. SCHMIDT, Berl. Akad. Ber. **1905**, 816; *Ann. Physik* [4] 18, 187 [1905]) und wurde von F. W. ASTON (*Proceed. Roy. Soc. London* [A] **103**, 462 [1923]; s. auch J. DEWAR, Proceed. Roy. Inst. 18, 433, 747 [1906]; *Chem. News* **97**, 4, 16 [1908]) benutzt, um größere Mengen der beiden Edelgase zu gewinnen. Die unverdampft gebliebenen Rückstände von der Sauerstofffabrikation der BRINS OXYGEN CO., etwa 439 *t* Luft entsprechend, werden auf 4 *l* Flüssigkeit eingedampft und dann an 1,5 *kg* Kohle gebunden. Aus der Kohle werden die adsorbierten Gase fraktioniert abgepumpt und so auf mühsamstem Wege 500 cm^3 Xenon — die größte, bis jetzt dargestellte Menge — und 130 cm^3 Krypton erhalten. Die SOCIÉTÉ ANONYME D'ÉCLAIRAGE ET D'APPLICATIONS ÉLECTRIQUES (*D. R. P.* 415 905 [1924]) will dieses Verfahren sogar zur technischen Gewinnung von Krypton und Xenon ausbeuten.

Schließlich sei auf das *F. P.* 594 760 [1924] von P. DROSNE und L. BLANCHET hingewiesen. Es behandelt die Trennung der Edelgase durch synthetische Lösungsmittel (metallorganische Verbindungen), die nur auf bestimmte Bestandteile des Gasgemisches wirken.

Anwendung der Edelgase.

Für wissenschaftliche Zwecke ist das Helium zur Erzeugung tiefster Temperaturen unentbehrlich geworden. Es hat zahlreiche Untersuchungen bei 1 – 5° absolut ermöglicht, insbesondere über die Supraleitfähigkeit von Metallen. Heliumverflüssigungsanlagen wurden für diese Zwecke erbaut im Leydener Laboratorium (H. KAMERLINGH-ONNES, Comm. Leyden, Nr. 158 [1922]; Versl. Akad. Amsterd. **35**, 862 [1926]; C. A. CROMMELIN, Comm. Leyden Suppl. Nr. 45 [1922]; Trans. Faraday Soc. **18**, 175 [1922]), ferner im Kältelaboratorium von MC LENNAN zu Toronto (Canada) (J. C. MC LENNAN und G. M. SHRUM, Proceed. Roy. Mc. Canada **16**, III, 181 [1922]; **17**, III, 21 [1923]; MC LENNAN, *Nature* **112**, 135 [1923] und schließlich in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg (W. MEISSNER, *Naturwiss.* **13**, 695 [1925]; Physik. Ztschr. **26**, 689 [1925]). Die tiefste, bis jetzt mit flüssigem Helium erreichte Temperatur dürfte etwas unter 0,9° absolut liegen.

Helium dient weiter zur Füllung von Gasthermometern.

Für Luftballons ist Helium idealstes Füllungsgas, weil es unentzündlich ist. Der Auftrieb eines mit Helium gefüllten Ballons ist nur etwa 7% geringer, als wenn er mit Wasserstoff gefüllt wäre. Der Vorschlag, Helium als Ballongas zu benutzen, anfangs nur scherzhaft gemacht angesichts der Seltenheit des Gases (BREDIG, OSTWALD), dann im Ernst (H. ERDMANN, Illustrierte aeronaut. Mitt. [1909]), aber noch als Kuriosität betrachtet, gewann um 1917 praktische Bedeutung in den Vereinigten Staaten (R. B. MOORE, Journ. Franklin Inst. **191**, 145 [1921]; G. PORLEZZA, *Giorn. Chim. ind. appl.* **2**, 638, 687 [1920]; R. LOESER, *Umschau* **26**, 690 [1922]). Das Luftschiff C 7 mit 5000 m^3 Inhalt war das erste, das Heliumfüllung erhielt (W. A. MOFFETT, *Nature* **113**, 313 [1924]). Ihm folgte 1923 das Zeppelinschiff Shenandoah mit 54 000 (61 000) m^3, das 2 Jahre später in einem Orkan vernichtet wurde. Auch jetzt sind die Vereinigten Staaten wieder im Besitze eines mit Helium gefüllten Luftschiffes. Die jetzt erreichte Produktion von etwa 300 000 m^3 Helium pro Jahr würde jedenfalls für mehr Luftschiffe ausreichen, als die Amerikaner zu bauen beabsichtigen. Zur Verbilligung kann man dem Helium ohne Gefahr 15% Wasserstoff zumischen, wie es auch zur Füllung der Shenandoah geschah. Gemische von 86% Helium und 14% Wasserstoff können nur unter ganz bestimmten Bedingungen zur Explosion gebracht werden. Ja beim Ausströmen in die Luft können sogar Gemische aus 82—80% Helium und 18—20% Wasserstoff noch nicht mit dauernder Flamme brennen (P. G. LEDIG, *Journ. Ind. engin. Chem.* **12**, 1098 [1920]). Nach J. SATTERLY und E. F. BURTON (Proceed. Roy. Soc. Canada **13**, III, 211 [1919]; s. auch J. C. MC LENNAN, *Journ. chem. Soc. London* **117**, 923 [1920]) liegt die Entzündbarkeitsgrenze des Gemisches an der Luft bei einem Gehalt von 26% Wasserstoff. Durch die Ballonhülle entweicht Helium langsamer als Wasserstoff,

wie das auch von der Theorie gefordert wird. Versuche über die Durchlässigkeit von Kautschukmembranen, gummierten Ballonstoffen, Goldschlägerhaut u. s. w. für Wasserstoff und Helium sind wiederholt gemacht worden (R. T. ELWORTHY und V. M. MURRAY, Proceed. Roy. Soc. Canada **13**, III, 37 [1919]).

Bekanntlich ruft der Stickstoff der komprimierten Luft bei Tieftauchern die sog. Taucherkrankheit (Stickstoffembolie) hervor. Ersatz des Stickstoffes durch Helium verhindert die Erkrankung, weil sich Helium weniger als Stickstoff im Blute löst. Helium eignet sich deshalb gut zur Verdünnung des Sauerstoffs und verkürzt, wenn in Tauchcaissons verwendet, die Zeit des Wiederauftauchens (G. GAERTNER, *Umschau* **30**, 50 [1926]; E. H. WEISS, *La Nature* **1927**, 248; C. J. COOKE, *A. P.* 1 473 337 [1923]; R. B. SAYERS, W. P. JANT und J. H. HIDEBRAND, Journ. Franklin Inst. **199**, 560 [1925]; L., *Umschau* **29**, 280 [1925]).

In England will man Helium-Tafelwasser in den Handel bringen. Angeblich soll sein Genuß ein Verstopfen oder die mangelhafte Tätigkeit der für die Ernährung des Körpers wirksamen Gefäßdrüsen verhindern (*Chem.-Ztg.* **1925**, 838).

Auch Argon kann gleich dem Helium zur Füllung von Gasthermometern statt des Stickstoffs Verwendung finden, u. zw. zur Messung höherer Temperaturen.

Anwendung der Edelgase in der Elektrotechnik (vgl. das Kapitel von F. SCHWETER bei. RABINOWITSCH) (s. Literatur).

Die Verwendung der einzelnen Gase kann hier nicht gesondert behandelt werden, weil die Apparate vielfach gleich sind. Wesentlich für die Verwendung ist der geringe Widerstand, den die Edelgase dem Durchgang der Elektrizität entgegensetzen, verglichen mit Stickstoff, Wasserstoff u. s. w. Ferner zeigen sie die Eigenart, daß in mit ihnen gefüllten Röhren bei mäßigem Elektrodenabstand die Entladung schon bei den üblichen Netzspannungen von 100—250 *V* von selber eintritt. Für die Verwendung des Argons in Glühlampen ist seine geringe Wärmeleitfähigkeit maßgebend, für die Verwendung des Neons in Leuchtröhren der Bau seines Spektrums mit seinem Reichtum an Linien in Orange und Gelb. Bei allen Edelgasen ist ferner ihre chemische Indifferenz und geringe Okkludierbarkeit von Wichtigkeit, z. B. für die Lebensdauer der Entladungsröhren.

Zu den beleuchtungstechnischen Edelgasröhren gehört die Neonbogenlampe (F. SKAUPY, *D. R. P.* 286 753, *Ztschr. techn. Phys.* **1**, 189 [1920]). Im Aufbau und in der Arbeitsweise der Quecksilberdampflampe gleich, aber statt des Quecksilbers mit Neon-Helium-Gemisch bei 1 *mm* Druck betrieben, hergestellt für 110 und 220 *V* Gleichstrom, Anode aus Eisenblech, Kathode aus Natrium-Quecksilber-Amalgam. Das Licht ist glänzend orangerot. Die Länge der Röhre beträgt bei 40 *mm* Weite für 110 *V* etwa 40 *cm*, für 220 *V* etwa 100 *cm*. Anwendung hauptsächlich in der Lichtreklame und der Medizin (Rotlichttherapie).

Über Neonbogenlampe mit Thallium- und Thallium-Cadmium-Kathode s. F. SCHROETER, *Ztschr. Elektrochem.* **24**, 132 [1918]; J. PINTSCH, A. G., *D. R. P.* 336 571 [1918].

Die Neonglimmlampe (F. SCHROETER, *D. R. P.* 296 696, *Elektrotechn. Ztschr.* **40**, 186 [1919]; **42**, 121 [1921]; Die Glimmlampe, Leipzig 1926; J. PINTSCH A. G., *D. R. P.* 355 288, 355 855; O. SCHALLER, *Ztschr. Elektrochem.* **24**, 131 [1918]) enthält gleichfalls Helium-Neon-Gemisch, bei 10—20 *mm* Druck. Ein Zusatz von 2% Argon erniedrigt die Zündspannung, Spuren von Wasserstoff wirken im gleichen Sinne, wobei außerdem die Kathodenzerstäubung außerordentlich herabgesetzt wird. Nur die negative Glimmschicht leuchtet. Die Elektroden haben geringen Abstand, so daß die Lampe mit selbsttätiger Zündung an Netzen von 100-250 *V* bei Gleich- und Wechselstrom arbeiten kann. Die Elektroden bestehen aus Eisen. Die Kathode kann beliebige Form haben (Spiralen, Schriftzeichen). Lebensdauer der Lampen einige 1000^h. Für dauernde Lichteffekte für Reklame-, Signal-, Kontrollzwecke unter gewissen Bedingungen sehr geeignet.

Edelgas-Glimmröhren (technische GEISZLER-Röhren) — (G. CLAUDE, *Compt. rend. Acad. Sciences.* **151**, 1122 [1910]; **152**, 1377 [1911]; **155**, 968 [1912]; **156**, 1317 [1913]; **157**, 432 [1913]; **158**, 479, 692 [1914]; **180**, 890 [1925]; Lumière électr. **46**, 207 [1911]). Diese Röhren sind bereits im Bd. **II**, 198 behandelt worden. Die Glimmentladung findet zwischen völlig entgasten Eisenelektroden statt. Speisung mit Wechselstrom von mehreren 1000 *V*. Das nutzbare Licht wird von der positiven Säule geliefert. Helium-Neon gibt die bekannte Orangefarbe, Zusatz von Quecksilber bei farblosem Glas intensives Blau, bei braunem Glas helles Grün. Reines Helium strahlt gelb, bei Kohlendioxydzusatz tageslichtähnlich weiß. Die Röhren werden unter Verwendung von Transformatoren oder rotierenden Umformern vom Lichtnetz aus betrieben. Verwendung der Neonröhren für Reklamebeleuchtung, der Helium-Kohlendioxyd-Röhren in Färbereien zur Unterscheidung der Farbtöne.

Zu den Edelgasventilröhren gehören Lichtbogen-Gleichrichter mit Argon- oder Neonfüllung, Glimmlicht-Gleichrichter mit Helium-Neon-Füllung, Glimmlicht-Reduktor-

röhren, mit Helium-Neon oder reinem Helium gefüllt, und Sicherungsröhren mit Helium-Neon oder Argon. Wir können nicht näher auf sie eingehen. Glimmlicht-Oszillographenröhren mit Argon oder Argon-Neon dienen zur photographischen Aufnahme der Kurvenform von Wechselströmen, während für okulare Betrachtung die Helium-Neon-Füllung geeigneter ist (GEHRKE). Indicatorröhren mit Helium oder Neon (DORN) dienen zum Nachweis einer Frequenz. Auch Audionröhren erhalten Edelgasfüllung, um gewisse Vorteile zu erzielen. Neon-Röhren finden Verwendung zur Prüfung auf statische Ladungen, wo solche zu Explosionen führen können. Man hat weiter Heliumröhren bestimmter Form und Größe als Lichtnormale vorgeschlagen.

In der Glühlampentechnik hat sich Argon allgemein eingeführt, weil es ein wesentlich geringeres Wärmeleitungsvermögen (bei völliger Indifferenz auch bei höchsten Temperaturen) als Stickstoff besitzt. Ganz allgemein benutzt man ein Gemisch von 85% Argon und 15% Stickstoff, weil bei Verwendung von reinem Argon die Bildung von Lichtbögen eintreten kann. Fast alles technisch hergestellte Argon dient zur Füllung der Wolframglühlampen. Argon-Stickstoff-Gemische der angegebenen Zusammensetzung, neuerdings auch solche mit 90—95% Argon und 10—5% Stickstoff, werden von den Luftverflüssigungsgesellschaften in den Handel gebracht und können nach Entfernung geringer Mengen Sauerstoff und Wasserstoff unmittelbar für die Lampenfüllung Verwendung finden. Zur Füllung von Wolframbogenlampen, in denen ein Lichtbogen zwischen Wolframelektroden in Gasen bei etwa $^1/_5$ *Atm.* Druck brennt, hat man Argon sowie Helium-Neon-Gemisch verwendet.

Glühlampen mit Tantalfäden in Edelgasatmosphäre s. *A. P.* 1 630 128 [1925].

Schließlich sei noch auf eine ferner liegende Verwendung von Edelgasen im wissenschaftlichen Laboratorium hingewiesen. Man hat nämlich mehrfach chemische Versuche, bei denen es auf Ausschluß jeder reaktionsfähigen Atmosphäre ankam, in Argon ausgeführt, so Versuche mit Calciumcarbid (O. RUFF und E. FÖRSTER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **131**, 321 [1923]).

Analytisches. 1. Nachweis. Ob überhaupt Edelgase in einem Gasgemisch vorhanden sind, erkennt man daran, daß ein Rest von Gas bleibt, nachdem man alle anderen Gase absorbiert hat. Die Einzelgase kann man nur spektralanalytisch nachweisen. Man erzeugt das Spektrum in einer Geißlerröhre bei 3—10 *mm* Druck und erhält dann das gewöhnliche Bogenspektrum (Atomspektrum), während bei mäßiger Erhöhung der Entladungsenergie oder bei sehr niedrigem Druck die Funkenspektren (Ionenspektren) und bei sehr starker Erhöhung der Entladungsenergie auch eine andere Art von Funkenspektren sich bilden. Die Erhöhung der Ladungsenergie wird gewöhnlich durch Parallelschaltung eines Kondensators oder einer Funkenstrecke bewirkt. Für Helium gestattet die grüne Linie 5016 Å den empfindlichsten Nachweis, ferner die gelbe Linie 5876 Å. Beide gehören dem Bogenspektrum an. Neon liefert neben dem gewöhnlichen Bogenspektrum (rotem Spektrum) bei sehr starker Erhöhung der Ladungsenergie ein blaues Spektrum. Doch ist nur das erstgenannte für den Nachweis von Bedeutung. Es ist durch eine ungemein große Linienzahl ausgezeichnet, die sich namentlich im Orange häufen. Die gelbe Linie 5852,5 Å tritt im sichtbaren Teil am stärksten hervor. Argon gibt gleichfalls ein rotes und ein blaues Spektrum. Schon bei mäßiger Erhöhung der Ladungsenergie oder geringer Druckverminderung weicht das erste dem zweiten. Die blauen Linien 4228, 4765 und 4806 Å bleiben am längsten sichtbar (wenigstens im Gemisch mit Krypton). Für das rote Spektrum des Kryptons ist die Linie 5870,9 Å im Orange charakteristisch, während im Gemisch mit viel Xenon die blaue Linie 4355,5 Å am längsten sichtbar bleibt. Das blaue Xenonspektrum ist sehr linienreich. Die meisten Linien liegen wie im blauen Neon-Argon- und Krypton-Spektrum im Ultraviolett. Die Empfindlichkeit des spektralen Nachweises von reinen Edelgasen und im Gemisch mit anderen Gasen ist vielfach Gegenstand von Messungen gewesen. Wir können nicht näher darauf eingehen. In Gemischen von Krypton und Xenon mit viel Argon kann die spektroskopische Bestimmung quantitativ ausgestaltet werden (CH. MOUREU, *Journ. Chim. physique* **11**, 63 [1913]; derselbe und A. LEPAPE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **152**, 691 [1911]; **153**, 740 [1911]; **174**, 908 [1922]).

2. Zur quantitativen Bestimmung der Edelgase gibt es nur eine allgemeine Methode, die der Entfernung aller mehratomigen Gase und Messung des Gasrestes, der die Summe der vorhandenen Edelgase darstellt. Sie müssen dann nach den bei Darstellung beschriebenen Methoden mittels Fraktionierung oder Adsorption an Kohle getrennt werden.

Helium muß häufig in Erd- und Quellgasen quantitativ bestimmt werden. Hierzu bedient man sich der Holzkohle. Die von Kohlendioxyd befreiten Gase werden mit einigen Grammen aktiver Kohle, die mit flüssiger Luft gekühlt ist, in Berührung gebracht. Alle Gase mit Ausnahme von Helium (und ev. Neon) werden gebunden. Wasserstoff wird zwar auch energisch adsorbiert, aber bei kurzer Einwirkung kaum vollständig. Meist entfernt man ihn deshalb vorher mit Kupferoxyd. Apparate zur Heliumbestimmung nach diesem Verfahren sind beschrieben bei H. P. CADY und D. F. MC FARLAND (*Journ. Amer. chem. Soc.* **29**, 1523 [1907]), F. BORDAS (*Compt. rend. Acad. Sciences* **146**, 628, 896 [1908]), J. C. MC LENNAN (*Journ. chem. Soc. London* **117**, 943 [2920]), G. S. ROGERS (U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. Nr. 121 [1921]), W. CHLOPIN und A. LUKASCHUK (*B.* **58**, 2392 [1925]). Der Apparat von MC LENNAN enthält drei in flüssige Luft getauchte Röhren, deren erste leer ist und die Hauptmenge der Kohlenwasserstoffe kondensiert, während die beiden anderen mit Holzkohle gefüllt sind. Man braucht etwa 8 *l* Naturgas zur Analyse. Der Apparat von CHLOPIN und LUKASCHUK enthält nur 1 Kohlenrohr und benötigt nur 100—200 cm^3 Gas. Schätzt man die Heliummenge nach der Sorption spektral, so genügen sogar wenige Kubikzentimeter zur Analyse (F. PANETH und K. PETERS, *B.* **59**, 2039 [1926]).

Durch chemische Absorption bestimmt man die Gesamtheit der Edelgase, z. B. Helium (bzw. Argon) in Naturgasen, die keine anderen Edelgase enthalten, oder Rohargon in Luft. Man

absorbiert die mehratomigen Gase mit Calcium. Apparate für diesen Zweck beschreiben z. B. HEMPEL (Gasanalytische Methode, 4. Aufl., **1913**, S. 154) sowie A. SIEVERTS und R. BRANDT (*Ztschr. angew. Chem.* **29**, 402 [1926]; s. auch R. BRANDT, *D. R. P.* 296115). R. BRANDT benutzt zur Absorption ein Gemisch von Calcium mit Calciumnitrid und kann deshalb bei der niedrigen Temperatur von 450° arbeiten, während HEMPEL, der reines Calcium benutzt, Weißglut benötigt. Diese Apparate eignen sich gut zur Bestimmung von Argon im Gemisch mit Stickstoff. Der Apparat von SIEVERTS und BRANDT (*Ztschr. kompr. flüss. Gase* **19**, 13 [1917]) erfordert zur Analyse etwa 60–70 *cm*³ Luft. Die Genauigkeit des Apparates beträgt 0,2—0,1%. Kompliziertere Apparate beschreiben CH. MOUREU (*Journ. Chim. physique* **11**, 63 [1913]); H. SIEVEKING und L. LAUTENSCHLÄGER (*Physikal. Ztschr.* **13**, 1043 [1912]; Verh. Dtsch. physik. Ges. [2] **14**, 910 [1912]), E. CZAKO (*Ztschr. anorgan. Chem.* **82**, 249 [1913]), F. HENRICH (*B.* **53**, 1940 [1920], *Ztschr. angew. Chem.* **17**, 1757 [1904]). Diese Forscher benutzen meist Calcium oder Calciumoxyd-Magnesium-Mischung zur Absorption. G. HOLST und L. HAMBURGER (*Ztschr. physikal. Chem.* **91**, 513 [1916]) absorbieren den Stickstoff aus dem Gemische mit Argon durch elektrische Entladungen im Kaliumdampf bei 200° (s. auch W. W. LOEBE und W. LEDIG, *Ztschr. techn. Phys.* **6**, 287 [1825]).

Liegt ein Gemisch von nur 2 Gasen vor, so kann man aus additiv berechneten physikalischen Eigenschaften seine quantitative Zusammensetzung ermitteln, z. B. in Helium-Stickstoff- oder Argon-Stickstoff-Gemischen aus der Gasdichte. Hierzu benutzt man hydrostatische Waagen (Gaswaagen), die den Auftrieb eines Hohlkörpers in dem untersuchten Gase messen (F. W. ASTON, *Proceed. Roy. Soc. London* [A] **89**, 439 [1914]; T. S. TAYLOR, Phys. Rev. [2] **10**, 653 [1917]; s. auch A. STOCK und G. RITTER, *Ztschr. physikal. Chem.* **119**, 333 [1926]). Die Dichte kann ferner durch die Schallgeschwindigkeit (W. MEISSNER, Ztschr. Instrument. **45**, 202 [1925]) oder durch die Ausflußgeschwindigkeit aus feinen Öffnungen (R. B. MOORE, Journ. Franklin Inst. **191**, 145 [1921]; vgl. J. D. EDWARDS, U. S. Bur. Stand. Techn. Papers No. **94** [1917]) gemessen werden. Die Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit führt zum gleichen Ziel. Man bestimmt mit ihr z. B. den Heliumgehalt in Gemischen mit Stickstoff, Sauerstoff und Luft (V. F. MURRAY, Proceed. Roy. Soc. Canada **13**, III, 27 [1919]). Als Apparat dient z. B. das Katharometer von SHAKESPEAR, mit dem man die Abkühlungsgeschwindigkeit einer elektrisch geheizten Platinspirale mißt. Es ist so konstruiert, daß es zur Bestimmung von Gemischen mit viel Helium (84–100%) oder wenig Helium (0–30%) dienen kann. Dasselbe Verfahren wurde in den Vereinigten Staaten oft zur Untersuchung von Helium-Stickstoff-Gemischen benutzt, z. B. in dem neuen LINDE-Werk in Fort Worth (E. R. WEAVER, P. E. PALMER, H. W. FRANTZ, P. G. LEDIG, S. F. PICKERING, *Journ. Ind. engin. Chem.* **12**, 359 [1920]; R. B. MOORE, Journ. Franklin Inst. **191**, 145 [1922]). Weiter dient die Bestimmung des Brechungsindexes zur quantitativen Bestimmung der Einzelgase in Gemischen von Helium und Stickstoff bzw. Methan. Als Apparat verwenden EDWARDS ein RAYLEIGH-ZEISZsches Interferometer (*Chem. metallurg. Engin* **21**, 560 [1919]) und J. C. MC LENNAN und R. T. ELWORTHY ein JANNINsches Interferometer (Proceed. Roy. Soc. Canada **13**, III, 19 [1919]; *Journ. chem. Soc. London* **117**, 923 [1920]). Bei Untersuchung von Helium-Argon-Gemischen erzielt man eine Genauigkeit von 0,5% (F. SKAUPY und F. POBEK, *Ztschr. techn. Phys.* **6**, 284 [1925]). Auf Argon-Stickstoff-Gemische ist aber das Verfahren nicht anwendbar, weil die Brechungsindices beider Gase zu wenig differieren. Schließlich kann man unter bestimmten Voraussetzungen auch mittels des Dampfdruckes die Zusammensetzung eines Gasgemisches quantitativ ermitteln, z. B. die von Argon-Stickstoff-Gemischen (L. HAMBURGER und H. FILIPPO, *Ztschr. angew. Chem.* **28**, 75 [1914]; vgl. G. HOLST und L. HAMBURGER, *Ztschr. physikal. Chem.* **91**, 513 [1916]).

3. Reinheitsprüfung der Edelgase. Man betrachtet ein Gas als rein, wenn sich seine Dichte oder eine andere, leicht bestimmbare physikalische Eigenschaft bei weiterer Behandlung mit Chemikalien u. s. w. nicht mehr ändert, z. B. bei Einwirkung einer Funkenstrecke nach Zugabe von Sauerstoff und Lauge, oder, wenn Wasserstoff als Verunreinigung vorliegt, bei Explosion mit Sauerstoff oder Überleiten über glühendes Kupferoxyd. Weiter dient zur Reinheitsprüfung die spektrale Untersuchung, die für Helium äußerst empfindlich ist und wohl auch für Neon, alle Beimengungen außer Helium betreffend. Spuren von Helium und Neon sind in Argon schwer zu erkennen, desgleichen Spuren von Helium, Neon und Argon in Krypton. Die Dichtemessung ist bei Helium, Neon und Argon, deren Dichten genau bekannt sind, empfindlich. Sie wird mit einer Druckwaage vorgenommen und eignet sich namentlich dazu, bei der Fraktionierung von Gasgemischen den Fortschritt der Reinigung zu verfolgen. Weiter erfolgt Reinheitsprüfung durch Verflüssigung. Der Druck muß während der fortschreitenden Verflüssigung konstant bleiben. Dieses Verfahren wurde z. B. für die Prüfung von Neon angewandt (C. A. CROMMELIN, Comm. Leyden Nr. **162** [1923]; *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **42**, 814 [1923]). Auch die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit und der Wärmeleitfähigkeit sind zur Prüfung der Reinheit von Edelgasen nutzbar gemacht worden, und schließlich kann man zu gleichem Zwecke die elektrischen Eigenschaften der Edelgase messen. Diese werden durch geringste Beimengungen, besonders elektromagnetiver Gase, wie Sauerstoff, weitgehend geändert, so z. B. die sog. dielektrische Kohäsion, die durch Spuren von Luft, Kohlendioxyd u. s. w. so vergrößert wird, daß man noch 0,01% der Verunreinigung mühelos, bei sorgfältigem Arbeiten sogar noch 0,003%, im Helium erkennen kann (S. BOUTY, *Journ. Chim. physique* [4] **2**, 401 [1903]; **3**, 12, 489, 593 [1904]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **138**, 616 [1904]; **145**, 225 [1907]; **150**, 149, 1380, 1643 [1910]; **155**, 1207 [1912]; **156**, 25 [1912]; *Ann. chim. phys.* [8] **23**, 5 [1911]; **28**, 55 [1913]). Eine andere äußerst empfindliche Methode beschreibt M. PIRANI, Wissenschaftl. Mitt. SIEMENS-KONZERN **1**, 167 [1920]).

Literatur: F. W. ASTON, The isotopes. London 1923; Deutsche Übersetzung S. Hirzel, Leipzig 1923. — G. CLAUDE, Flüssige Luft. Deutsche Bearbeitung von L. Kolbe. J. A. Barth, Leipzig 1920. — G. CLAUDE, Air liquide, oxygène, azote, gaz rares. Dunod, Paris 1926. — HAPPEL, Die Edelgase, Physik. Ztschr. **10**, 484 [1909] (mechanisch-thermische Eigenschaften). — G. KIRSCH und

H. PETTERSSON, Atomzertrümmerung. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1926. — J. J. VAN LAAR, L'hydrogène et les gaz rares. A. W. Sijthoff, Leyden 1923. — LEPAPE, La Technique moderne **19**, 1 [1927]. — L. MEITNER im Handbuch der Physik von GEIGER und SCHEEL, Bd. XXII, S. 124. J. Springer, Berlin 1926. — R. J. MEYER, Edelgase. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. Verlag Chemie G. m. b. H., Leipzig-Berlin 1926. — R. B. MOORE, Helium, its history, properties and commercial developmens. Instr. Franklin **191**, 145 [1921]. — M. MUGDAN, Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente. Chem. Vorträge. Bd. I, H. 4. Ferdinand Enke, Stuttgart 1896. — H. PETTERSSON und G. KIRSCH im Handbuch der Physik von GEIGER und SCHEEL, Bd. XXII, S. 146. J. Springer, Berlin 1926. — W. PRANDTL, Die Edelgase in GMELIN-KRAUTS Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. I, 1, 149. C. Winther, Heidelberg 1907. — E. RABINOWITSCH, Die Edelgase in ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von J. KOPPEL, Bd. IV, 3. Abt., H. 1 (im vorliegenden Aufsatz viel, zum Teil wörtlich benutzt). S. Hirzel, Leipzig 1928. — W. RAMSAY, Über die neuerdings entdeckten Gase und ihre Beziehungen zum periodischen Gesetz. Bd. **31**, 3111 [1898]. — RAMSAY, Die Gase der Atmosphäre und die Geschichte ihrer Entdeckung, 3. Aufl., deutsch von Huth. W. Knapp, Halle 1907. — W. RAMSAY, Die edlen und die radioaktiven Gase. Akademische Verlagsanstalt, Leipzig 1908. — W. RAMSAY, Die Rolle des Heliums in der Natur. Rev. scientifique **51**, 545 [1913]. — W. RAMSAY, Darstellung der Edelgase in STÄHLERS Handbuch der Methoden der anorganischen Chemie. Bd. IV, S. 17. De Gruyter & Co., Berlin-Leipzig 1926. — W. RAMSAY und G. RUDOLF, Die Edelgase. 2. Band des Handbuchs der allgemeinen Chemie, herausgegeben von W. OSTWALD und C. DRUCKER. Akademische Verlagsanstalt, Leipzig 1918. — W. SCHRÖDER, Die Gashydrate. Stuttgart 1926. — M. W. TRAVERS, Experimentelle Untersuchungen in Gasen. Deutsch von ESTREICHER. Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1905. — M. W. TRAVERS, The rare gases, in Chemistry in the twentieth century. S. 82. London 1924. — Siehe ferner die Literatur über die industrielle Darstellung der Edelgase, S. 109 ff. *G. Cohn.*

Edelsteine, künstliche. Die Freude an schönen und seltenen Steinen ist ebenso alt wie die an edlen Metallen; schon bei den ältesten Kulturvölkern finden wir Edelsteine, aber auch schon das Bestreben, diese nachzuahmen und sie durch leichter zugängliche Stoffe zu ersetzen. Die Ägypter wußten schon hübsche Glasflüsse und Emaillen herzustellen, und die Alten verstanden es auch bereits, aus Glasflüssen einen Onyx zusammenzukitten. PLINIUS warnt schon vor den aus Glas bestehenden Edelsteinfälschungen. Diese werden seit dem 13. Jahrhundert fabrikmäßig in Venedig hergestellt; später gesellten sich Fabriken in Wien, Paris und Böhmen hinzu, die meist Glas und Glasperlen als Hauptartikel erzeugten. Heute gibt es Nachahmungen (Imitationen) von Saphiren, Rubinen, Smaragden, Topasen und Diamanten in großer Menge, die in geschliffenem Zustande auf den ersten Blick nur schwer von echten Steinen zu unterscheiden sind. Aber schon durch einfache wissenschaftliche Untersuchungsmethoden, die weiter unten ausführlicher beschrieben werden, gelingt es verhältnismäßig leicht, diese Fälschungen von den echten natürlichen Steinen zu unterscheiden; denn bei allen diesen Nachahmungen handelt es sich um Glasflüsse, die chemisch ganz anders zusammengesetzt sind als die natürlich vorkommenden Edelsteine, die sie ersetzen sollen. Gerade die wichtigsten Eigenschaften der Edelsteine, nämlich ihre große Härte und ihre Unveränderlichkeit äußeren Einflüssen gegenüber, fehlen den Fälschungen immer. Dahingegen ist es in neuerer Zeit gelungen, Edelsteine künstlich darzustellen, die weder in der chemischen Zusammensetzung noch in ihren sonstigen Eigenschaften von den natürlichen Steinen abweichen und deren Unterscheidung von den natürlichen äußerst schwierig oder überhaupt unmöglich ist. Diese sollen als synthetische Edelsteine von den obengenannten Nachahmungen unterschieden werden.

Wenn die Nachahmungen im eigentlichen Sinne auch gar nicht als künstliche Edelsteine bezeichnet werden können, so kann die Beschreibung ihrer Herstellung und ihrer Eigenschaften hier deshalb nicht unterbleiben, weil sie für weitere Kreise doch unter den Begriff „künstliche Edelsteine" fallen; ferner aber, weil sie vom Publikum mit den synthetischen Steinen unabsichtlich verwechselt werden, und schließlich, weil manche Juweliere bestrebt sind, die synthetischen Edelsteine als „Kunststeine" zu bezeichnen, wodurch im Publikum die Auffassung entstehen muß, daß sie zu den natürlichen Edelsteinen in demselben Verhältnis stünden, wie etwa Kunstleder zum Naturleder oder Kunstseide zur natürlichen Seide. Kunstleder und Kunstseide sind aber kein synthetisches Leder und keine synthetische Seide, sondern

Nachahmungen mit ähnlichen, aber durchaus nicht gleichen Eigenschaften und von völlig abweichender chemischer Zusammensetzung. Synthetische Edelsteine hingegen sind in ihren sämtlichen Eigenschaften, einschließlich der chemischen Zusammensetzung, mit den natürlichen Edelsteinen identisch.

Die Unterscheidung der natürlichen Edelsteine von den Nachahmungen setzt die Kenntnis der wichtigsten Eigenschaften der Edelsteine und der zu ihrer Feststellung dienenden Methoden voraus. Große Härte und Unangreifbarkeit gegen äußere Einflüsse und Einwirkungen sind die allerwichtigsten Bedingungen, die ein Edelstein erfüllen muß; sonst wird er beim Tragen in ganz kurzer Zeit unansehnlich. Edelsteine müssen daher härter sein als Quarz oder Bergkrystall; denn dieser findet sich in winzigen Splitterchen im Staub. Die kleinen Staubpartikelchen aber, die sich stets in der Luft befinden, legen sich auf die Hände, das Arbeitszeug und die Schmucksachen und scheuern in kurzer Zeit die glatten Flächen und die scharfen Kanten ab, wodurch der Stein seine Schönheit einbüßt, wenn er eben nicht härter ist als Quarz. Die verschiedenen Abarten des Quarzes, wie Amethyst, Karneol, Calcedon, Jaspis, Achat, Tigerauge, Katzenauge u. a., können darum auch nicht zu den Edelsteinen gerechnet werden. Die Härte ist somit eines der wichtigsten Unterscheidungsmittel von Edelsteinen und Nachahmungen. Denn diese erreichen nicht die Härte der echten Steine; sie sind durchweg viel weicher. Ihre Härte ist gleich der Härte von Glas, oft sogar noch geringer, etwa gleich dem Härtegrad 5 der MOHSschen Härteskala. Imitationen kann man also mit einem Bergkrystall oder einem Kieselsteinsplitter, ja auch mit einem harten Stahlstift, wie ihn die Juweliere vielfach anwenden, ritzen. Doch sei darauf verwiesen, daß es neuerdings gelingt, etwas härtere Gläser herzustellen. Geschliffene Steine verwendet man jedoch ungern zu einer solchen Prüfung; denn wenn der echte Stein auch nicht geritzt wird, so kann er bei dieser Probe doch gelegentlich Schaden nehmen. — Ähnlich steht es mit der Prüfung des Schmelzpunktes, der bei den Nachahmungen aus Glasfluß wesentlich niedriger ist als bei echten Steinen; man mag nicht gern einen Stein der hohen Temperatur aussetzen, weil auch echte Steine dabei oft ihre Farbe ändern und ihre Schönheit einbüßen. — Oft wird auch die Wärmeleitfähigkeit zur Unterscheidung von natürlichen Steinen und Nachahmungen herangezogen. Die Gläser sind durchweg schlechtere Wärmeleiter als die Edelsteine. Haucht man z. B. einen Glasfluß und einen Diamanten gleichzeitig an, so bleibt der Hauch am Glase länger sichtbar als am Diamanten; auch fühlen die Imitationen sich wärmer an als die echten Steine.

Wenn der Stein nicht gefaßt ist, verwendet man sehr häufig die Prüfung des *spez. Gew.* Diese erfolgt in der bei physikalischen Untersuchungen üblichen Weise, z. B. mittels des Pyknometers, mit der hydrostatischen Waage oder sehr häufig mittels schwerer Flüssigkeiten, deren Dichte man sehr bequem mit der MOHRschen Waage bestimmen kann. Als schwere Flüssigkeiten kommen zur Anwendung Bromoform, $D = 2{,}9$, mit Benzol zu verdünnen; Methylenjodid, $D = 3{,}3$, sehr teuer — durch Zusatz von Jod und Jodoform kann D auf 3,6 gebracht werden —, Verdünnung durch Benzol; Kaliumquecksilberjodid (TOULETsche Lösung), Gemisch der Lösungen von Quecksilberjodid und Kaliumjodid, größte erreichbare $D = 3{,}19$, Verdünnung durch Wasser. Schwimmt der zu untersuchende Edelstein auf der Flüssigkeit, so ist seine Dichte geringer, geht er unter, so ist sie größer, und schwebt er darin, so ist sie gleich der der Flüssigkeit. Durch Verdünnung mit den genannten Stoffen kann die Dichte der schweren Lösungen beliebig verkleinert werden. Zur schnellen Herstellung einer schweren Flüssigkeit von bestimmter Dichte wirft man kleine, etwa erbsengroße Mineralstückchen (Indicatoren), deren Dichte man genau bestimmt hat, hinein und verdünnt so lange, bis diese gerade in der Flüssigkeit schweben, also die gleiche Dichte haben. Dieses Untersuchungs-

mittel versagt fast nie, wenn es sich darum handelt, eine Fälschung von einem Edelstein zu unterscheiden; denn nur in sehr seltenen Fällen ist deren Dichte gleich groß. Die Methode wird daher von den Mineralogen fast allgemein angewendet, wenn es sich um schnelle, keine allzugroße Genauigkeit erfordernde Bestimmung der Dichte handelt.

Die allermeisten Edelsteine, mit Ausnahme des Diamants, Granats und Spinells, sind nun außerdem doppeltbrechend. Sobald man sie bei gekreuzten Nicols unter das Polarisationsmikroskop bringt, hellen sie das Gesichtsfeld auf. Die Glasflüsse aber tun das niemals durch ihre ganze Masse gleichmäßig; nur infolge von Spannungszuständen im Glase kann an einzelnen Stellen des Glasflusses Doppelbrechung auftreten. Daher kann man mittels des Polarisationsmikroskops vielfach sehr schnell entscheiden, ob man einen echten Stein oder eine Nachahmung vor sich hat. — Doppeltbrechende Mineralien zeigen außerdem, wenn sie gleichmäßig gefärbt sind, vielfach die Erscheinung des Dichroismus oder Pleochroismus: wenn man in zwei verschiedenen Richtungen durch sie hindurchsieht, erscheinen sie verschieden gefärbt. Mit der dichroskopischen Lupe erkennt man sehr leicht auch verhältnismäßig geringen Dichroismus, den man mit bloßem Auge nicht mehr wahrnehmen kann.

Die chemische Analyse kann naturgemäß nicht zur Anwendung kommen; denn sie setzt die Vernichtung des Steines voraus; das Material müßte pulverisiert und dann aufgelöst werden. Doch wendet man häufig Ätztinte aus Flußsäure zur Prüfung auf Echtheit an; man versucht dann nur festzustellen, ob die Oberfläche eines Steines durch diese Flüssigkeit matt, also angegriffen wird. Glasflüsse werden durch Ätztinte stets angegriffen. Diamant z. B. bleibt völlig unverändert.

Diese hier nur kurz skizzierten Prüfungsmethoden, zu denen noch die Bestimmung des Brechungsindex und der Dispersion gelegentlich hinzutreten können, führen in allen Fällen zur sicheren Feststellung, ob eine Fälschung oder ein echter Stein vorliegt. Außerdem kann auch das Absorptionsspektrum noch zur Unterscheidung herangezogen werden. Häufig genügt schon eine derartige Bestimmung. Oft müssen mehrere dieser Methoden zur Anwendung kommen. Neuerdings sind noch Röntgen- und Radiumstrahlen zur Unterscheidung und sicheren Erkennung von Edelsteinen herangezogen worden. Bei der Untersuchung durch Röntgenstrahlen verwendet man meist das photographische Verfahren. Diamant z. B. ist für Röntgenstrahlen vollkommen durchlässig, Glas,' Quarz oder Bergkrystall und farbloser Topas sind undurchlässig und geben daher scharf umrissene Bilder auf der Röntgenplatte, lassen sich also sehr leicht von Diamanten unterscheiden. Korund und seine Abarten, Rubin und Saphir, lassen Röntgenstrahlen nur zum Teil durch. Man kann so Rubin von roten Spinellen, Granaten und Turmalinen unterscheiden; Saphir von Cordierit, Cyanit und blauem Turmalin u. s. w. Ein eigenartiges Verhalten zeigen manche Edelsteine und Mineralien unter dem Einfluß von Radiumbestrahlung, indem sie ihre Farbe ändern. Das Verhalten der Mineralien und der synthetischen Steine sowie das der Imitationen gegenüber Kathodenstrahlen, ultravioletten Strahlen, Röntgenstrahlen und Radiumstrahlen gestattet vielfach eine rasche Unterscheidung und Erkennung, weil auch gefaßte Steine bei diesen Untersuchungen verwendet werden können. Versuchsbedingungen und Tabellen siehe in den im Literaturverzeichnis angeführten beiden Büchern von H. MICHEL.

Edelsteinnachahmungen oder Imitationen werden hergestellt aus einem leicht schmelzbaren Glase, das „Mainzer Fluß" oder nach seinem Erfinder „Strass" genannt wird. Heute werden sie hauptsächlich in Böhmen und in Paris erzeugt. Die geeigneten Glasflüsse, auch Glaspasten genannt, werden nach sehr verschiedenen, zum Teil schon alten Rezepten gewonnen, z. B. nach FONTAINE, nach DONAULT-WIELAND, nach LANÇOU u. a. Hier seien einige mitgeteilt:

9 Tl. feiner Quarzsand, 3 Tl. Pottasche, 3 Tl. Borax, 1/2 Tl. Arsenik, 2 Tl. Mennige, 8 Tl. weißes bleifreies Glas oder 3 Tl. Bergkrystall, 3 Tl. Mennige, 3 Tl. gebrannter Borax, 2/3 Tl. Kalisalpeter, 1/6 Tl. Arsenik oder 7 1/2 Tl. Quarz, 10 Tl. Mennige, 1 1/2 Tl. Salpeter werden gemischt. Die Glassätze werden in Tontiegeln, am besten im Glas- oder Töpferofen oder auch in einem gewöhnlichen Windofen bis zum ruhigen Schmelzen gelinde erhitzt, ohne umzurühren etwa 24 h flüssig gehalten und dann, wenn sie nicht gefärbt werden sollen, äußerst langsam gekühlt. Sollen sie aber farbige Edelsteinnachahmungen liefern, dann werden sie in geschmolzenem Zustande in kaltes Wasser gegossen; die entstehende spröde und rissige Glasmasse wird dann sehr fein gepulvert und mit dem ebenso sorgfältig gepulverten Färbemittel, das fast immer ein Metalloxyd ist, möglichst gleichmäßig durchgemischt. Die Mischung wird dann wieder im Tiegel gerade eben geschmolzen, etwa 30 h in Fluß gehalten und darauf ganz allmählich abgekühlt. Die blaue Farbe wird meist durch Kobaltoxyd, die rote durch metallisches Gold (Goldpurpur) oder durch Manganoxyde, die grüne Smaragdfarbe durch ein Gemisch von Kupferoxyd und Chromoxyd, die gelbe durch Silberoxyd, Silberchlorid oder Antimonoxyd u. s w. hervorgebracht. Es gehört jedoch nicht allzuviel Übung dazu, die auf diese Weise erzeugten Farbtöne in den Glasflüssen von den durchaus eigentümlichen Farben der natürlichen Steine zu unterscheiden.

Die drei oben angeführten Rezepte führen Bleioxyd in Form von Mennige auf, weil dieses bekanntlich zur Erhöhung des Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögens dient. Ein Glas mit 50% Bleioxyd hat das Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögen des Diamanten. Doch nehmen mit dem Bleigehalt Härte und *Schmelzp.* ab, während die Dichte erheblich zunimmt. Durch Thalliumsalze werden Lichtbrechung und Zerstreuung noch stärker erhöht als durch Blei. Zugleich aber steigt dann auch die Dichte ganz erheblich, nämlich über 4 bis zu 5,6, wodurch derartige Imitationen wieder leicht vom Diamanten, dem die *D* 3,5 zukommt, zu unterscheiden sind. Ein Thalliumglas von der *D* 4,18 hat die Dispersion 0,049, der Diamant 0,057, Flintglas (Bleiglas) 0,037. Da die Herstellung dieser Nachahmungen sehr sorgfältiges Arbeiten erfordert und die Ausgangsstoffe sehr rein sein müssen, so sind gute Nachahmungen recht teuer, und dennoch sind sie ihrer geringen Härte wegen völlig wertlos. Denn ihre Schönheit, die der der echten Steine anfangs nicht viel nachsteht, verblaßt in sehr kurzer Zeit, weil sie sehr schnell abgenutzt und dadurch matt und unansehnlich werden.

Ein wenig besser, weil etwas härter, sind die neuerdings in den Handel kommenden Edelsteinnachahmungen aus geschmolzenem Bergkrystall, die eben die Härte von Quarz haben. — Wo derartige Steine oder Glasflüsse, wie die oben beschriebenen, als echt verkauft werden, handelt es sich um ganz groben Betrug. Im allgemeinen werden sie ja auch als Nachahmungen deutlich gekennzeichnet und z. B. Juradiamanten, Similibrillanten, Beradiamanten u. s. w. genannt. Der sog. „synthetische Smaragd" ist ein Glas, das einen Zusatz von Berylliumoxyd erhalten hat. Von anderen Täuschungsverfahren soll hier nur die Unterschiebung sog. Dubletten erwähnt werden, bei denen kleine Scheibchen echter Steine über Glasflüsse oder billigere Edelsteine gekittet werden, so daß der Eindruck entsteht, der ganze Stein sei wie seine Oberfläche echt.

Die ***Mineralsynthesen,*** welche Steine von derselben Zusammensetzung und mit denselben Eigenschaften wie die natürlichen liefern, haben die Mineralogen und Chemiker schon lange beschäftigt. Zunächst glaubte man, der Natur ihre Bildungsgesetze abgelauscht zu haben, wenn im Laboratorium eine derartige Synthese geglückt war; doch heute weiß man, daß das Mineral nicht auf demselben Wege entstanden zu sein braucht, sondern daß es in den meisten Fällen unter ganz anderen Bedingungen gebildet worden ist. Systematische Forschungen auf diesem Gebiete fehlen fast noch vollständig; die vorhandenen Ergebnisse laufen, wenn man von den neueren Arbeiten des Amerikaners A. L. DAY, C. DOELTERS und ihrer Schüler absieht, mehr oder weniger aufs Probieren hinaus. Unter den zahlreichen künstlich gewonnenen Mineralien sind denn auch einige Edelsteine schon im vorigen Jahrhundert erhalten worden. Dahin gehören verschiedene Spinelle, Zirkon, Topas, Beryll, Korund und Diamant (s. C. W. C. FUCHS, Die künstlich dargestellten Mineralien, Harlem 1872; F. FOUQUÉ et MICHEL LÉVY, Synthèse des minéraux et des roches, Paris 1882; R. BRAUNS, Chemische Mineralogie, Leipzig 1896; C. DOELTER,

Handbuch der Mineralchemie, Dresden 1911; derselbe, Petrogenesis Braunschweig 1906). Von diesen Edelsteinen hat sich das Interesse der Forschung in erster Linie zweien ihrer chemischen Beschaffenheit nach sehr einfachen Stoffen, nämlich dem Diamant und dem Korund mit seinen Abarten, dem roten Rubin und dem blauen Saphir, zugewendet.

Der Diamant. Die künstliche Darstellung des Diamanten bietet bisher zwar nur theoretisches Interesse; denn die künstlichen Diamanten sind so klein, daß sie als Schmucksteine gar nicht verwendet werden können, und sie sind viel teurer als natürliche von derselben Größe. Aber über die Lösung dieses Diamantproblems treten oft so abenteuerliche Gerüchte auf, daß es sich lohnt, einmal zusammenzufassen, was bisher erreicht ist und in welcher Richtung die Schwierigkeiten bei der künstlichen Herstellung von Diamanten liegen. Dann dürfte es auch wünschenswert sein, eine Art Reinigung in der Literatur vorzunehmen, in der eine ganze Anzahl von Diamantengewinnungsverfahren kritiklos und getreulich immer wieder mitgeschleppt wird.

Da der Wert der Diamanten mit der Größe ganz beträchtlich wächst, so lag der Gedanke, eine Anzahl kleinerer Diamanten zusammenzuschmelzen, den FRANZ I. mit Hilfe eines großen Brennspiegels im Jahre 1751 in Florenz zuerst zu verwirklichen suchte, recht nahe. Das Ergebnis war durchaus negativ. Denn die aus Kohlenstoff bestehenden Edelsteine wurden dabei kleiner, weil sie teilweise verbrannten, und der größte davon wurde außerdem schwarz. Ähnliche erfolglose Versuche führten 1782 FOUCROY und später CLARKE aus. Die älteren erfolglosen Versuche, den amorphen Kohlenstoff oder den Graphit in Diamant überzuführen, muten zum Teil recht seltsam an. Hier mögen darüber nur einige Literaturangaben gemacht und im übrigen auf die ausführliche Zusammenstellung von F. KRAUSS (s. Literatur) verwiesen werden. SILLIMAN (Schweigg. Jahrb. Chem. Phys. **39**, 87 [1823]); CAGNIARD DE LATOUR (*Poggendorf Ann.* **14**, 535 [1828]); GANNAL (Schweigg. Jahrb. Chem. Phys. **3**, 468 [1828]); DESPRETZ (*Compt. rend. Acad. Sciences* **37**, 369); CHANCOURTOIS (ebenda **63**, 22). J. B. HANNAY aus Glasgow brachte nach G. STOKES (*Proceed. Roy. Soc. London* **30**, 450) in schmiedeeisernen Röhren von 60 *cm* Länge, 10 *cm* äußerem und 2 *cm* innerem Durchmesser flüssige Kohlenwasserstoffe (paraffin sprit), gemischt mit gereinigtem Knochenöl, mit Alkalimetallen (hauptsächlich Natrium und Lithium) zusammen, schweißte die Röhren zu und erhitzte sie im Bombenofen auf Rotglut. Der einwandfreie Nachweis, daß Diamanten entstanden wären, wurde nicht erbracht. JOHNSTON und ADAMS (*Ztschr. anorgan. Chem.* **72**, 11 [1911]) versuchten, in ähnlicher Weise aus Flüssigkeiten organischer Herkunft bei hohen Drucken Diamant zu erhalten. O. RUFF (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **99**, 73 [1917]) bekam bei der Nachprüfung des Verfahrens keinen Diamant.

In ein neues Stadium traten die Versuche zur Gewinnung von Diamanten durch die Feststellung, daß in manchen Meteoreisen Diamanten enthalten sind. 1888 hatten schon JEROFEJEFF und LATSCHNINOFF in einem sibirischen Meteoreisen schwarze Diamanten entdeckt. 1891 stellte C. FRIEDEL Diamanten im Meteoreisen von Cañon Diablo fest, und bald darauf fand MOISSAN in demselben Meteoreisen durchsichtige und schwarze Diamanten, braune Kohle und Graphit. FRIEDEL und MOISSAN suchten nun unabhängig voneinander die Bildungsverhältnisse des Diamanten, wie sie nach ihrer Ansicht im Meteoreisen vorgelegen haben sollten, im Laboratorium zu verwirklichen. Der Umstand, daß MOISSAN mitten in einer Metallmasse des Meteoreisens in zwei deutlich zusammengepreßten und von amorphem Kohlenstoff umgebenen Streifen des Metalls zwei kleine durchsichtige Diamanten mit narbiger Oberfläche fand, brachte ihn auf die Vermutung, daß der Diamant im Meteoreisen unter Druck aus amorpher Kohle entstanden sei. FIEDEL meinte, dem Eisen die Stoffe zusetzen zu müssen, die im Meteoreisen von Cañon Diablo gefunden worden waren, wie Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff und Nickel.

Als ausgezeichnetes Hilfsmittel kam MOISSAN gerade zur rechten Zeit, im Jahre 1892, seine eigene Erfindung des elektrischen Ofens sehr zustatten, mit dessen Hilfe er im folgenden Jahre (*Compt. rend. Acad. Sciences* **116**, 224 [1893]) Diamanten erhalten hat, während FRIEDELS Versuche wohl als erfolglos bezeichnet werden können. J. A. MARSDEN (Proceed. Roy. Soc. Edinb. **11**, 20 [1880/81]) war die Bildung von winzigen Diamanten bei der Lösung von Kohlenstoff in geschmolzenem Silber bei der Schmelztemperatur des Stahles wohl schon gelungen. MOISSAN löste zuerst Kohlenstoff auch in geschmolzenem Silber und kühlte die aus seinem Ofen herauskommende Schmelze plötzlich ab. Später benutzte er statt des Silbers Eisen und kühlte in geschmolzenem Blei. Die beiden Metalle Silber und Eisen verhalten sich

beim Erstarren wie gefrierendes Wasser; sie dehnen sich dabei aus. Nach MOISSANS Auffassung wird bei der Abkühlung der äußerste Metallmantel der geschmolzenen Masse sofort fest und drückt dadurch, daß er sich beim Festwerden ausdehnt, auf den inneren noch flüssigen Kern; dieser muß also unter sehr hohem Druck erstarren. Da nun aber von allen 3 Kohlenstoffabarten — amorphe Kohle, Graphit, Diamant — die letzte die größte Dichte hat, d. h. bei gleichem Gewicht den kleinsten Raum einnimmt, so meinte MOISSAN, müsse nach dem Prinzip vom kleinsten Zwang bei gewaltigen Drucken Diamant entstehen. Er hatte sich nicht getäuscht; denn bei der Behandlung des Eisenkerns mit Salzsäure, heißer Schwefelsäure, Flußsäure und endlich mit einem Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat (Nachweis des Diamanten nach BERTHELOT-MOISSAN) blieben außer schwarzen carbonadoähnlichen Partikelchen auch durchsichtige übrig, die einen Rubin ritzten und bei

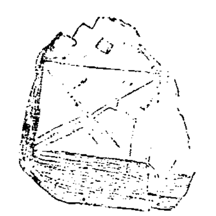



Abb. 77*a*. Diamant aus granuliertem Eisen. 100fache Vergr.



Abb. 77*b*. Punktierte Diamanten. 80fache Vergr.



Abb. 77*c*. Klarer, gut krystallisierter Diamant. 100fache Vergr. — Aus GROSSMANN-NEUBURGER.

1000° im Sauerstoff verbrannten (Abb. 77*a*—77*c*). MOISSAN analysierte zunächst 6 *mg* davon und erhielt dabei 23 *mg* Kohlendioxyd; es lag also Diamant vor. Der größte hatte einen Durchmesser von 0,5 *mm*. Im ganzen hat MOISSAN etwa 100 *mg* davon dargestellt und 3 Analysen gemacht, die sämtlich seine Auffassung einwandfrei bestätigten.

Später sind MOISSANS Versuche von HENRY W. FISHER (Electr. World a. Engineering **45**, 844 [1905]) und von O. RUFF (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **99**, 73 [1917]) nach etwas abgeänderten Verfahren bestätigt worden. RUFF, der nur mit kleinen Metallmengen (10 *g*) im Kohletiegel und Vakuum oder in einer Wasserstoffatmosphäre arbeitete, hat nur kleine Diamanten von 0,05—0,10 *mm* erhalten. Als Metalle hat er außer Eisen auch *V, W, Mo, Ni, Co, U, Mn* und ferner *Si* verwendet. Eisen scheint nach ihm jedoch die besten Ergebnisse zu liefern. W. PRANTL (*B.* **46**, 216) beschreibt die Darstellung mikroskopischer Diamanten nach MOISSAN sogar schon als Vorlesungsversuch; die Schmelzung des Eisens erfolgt hierbei mittels Thermits.

Der in einem Hochofenroheisen aus Luxemburg gefundene, als „Stern von Luxemburg" bezeichnete, angeblich „größte bis jetzt erhaltene Diamant" nach LÉON FRANCK (*Stahl u. Eisen* **16**, 585 [1896]) wurde schon von MOISSAN für Korund gehalten; durch die Untersuchungen von OSMOND (*Rev. Metallurgie* **5**, 80 [1908]) und später von JOHANNSEN (*Stahl u. Eisen* **29**, 348 [1908]) haben sich diese angeblichen Diamanten meist als Korund, zum Teil als Carborund, *SiC*, herausgestellt.

A. LUDWIG (*Ztschr. Elektrochem.* 8, 273 [1902]) hatte bei Versuchen mit der Stromleitung durch Kohlen beobachtet, daß die Leitfähigkeit beim Sintern der Kohle merklich zurückgeht. Er nahm an, daß sich vorübergehend Diamant aus der Kohle bilde, der als durchsichtiger elementarer Stoff — diese Substanzen leiten den Strom nicht — den Strom nicht leite. Wenn man in einem solchen Augenblick des Sinterns die Kohle abkühle, müßte man Diamant durch eine Art Unterkühlung erhalten; als er mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur kühlte, erhielt er jedoch nichts; daher kühlte er angeblich mit Wasser, das unter einem Druck von 2300 *Atm.* stand. Dabei will er denn wirklich Diamanten gefunden haben. Er ließ sein Verfahren und seinen Apparat in Deutschland und in England patentieren; aber von einer Gewinnung der Diamanten nach diesem

Verfahren hat man nichts mehr gehört, ebensowenig wie von Diamanten nach dem ähnlichen älteren Verfahren von BORCHERS (*Ztschr. Elektrochem.* 4, 393 [1898]). Recht eigenartig sind die Versuche von MAJORANA (Atti Reale Acad. dei Lincei Roma, 5 u. 6 u. II), der sich auf MOISSANs Erfahrungen insofern stützte, als er wenigstens den hohen Druck zur Anwendung brachte: er schoß aus einem mit Pulver geladenen Mörser einen Stahlstempel gegen ein weißglühendes Kohlestückchen und preßte es auf diese Weise heftig zusammen. Auch er will natürlich Diamanten erhalten haben.

Die Versuche von FRIEDLÄNDER (*Verh. Ver. Bef. Gew.* **1898**, 45), Diamant durch Auflösen von Kohlenstoff in Olivin, und die von R. VON HASSLINGER (*Monatsh. Chem.* **23**, 817 [1902]), ihn durch Lösen von Kohlenstoff im Muttergestein der südafrikanischen Diamanten zu erhalten, verliefen, wie nach O. RUFFs Untersuchungen, l. c., feststeht, ergebnislos.

Die umfassenden Untersuchungen über die Diamantbildungsmöglichkeiten und die damit verbundenen Nachprüfungen der meisten älteren Verfahren und der neueren Vorschläge durch O. RUFF, l. c., hat ergeben, daß eigentlich wohl nur die Versuche von MARSDEN und von MOISSAN (s. S. 122) wirklich zu Diamanten geführt haben, während die übrigen Mitteilungen über die Bildung von Diamanten auf unvollständiger oder ungenauer Beobachtung und Untersuchung beruhen dürften. Nach RUFF dürften alle Versuche zur Herstellung von Diamant aussichtslos sein, bei denen Temperaturen unter 1600° und Drucke unter 1000 *Atm.* zur Anwendung kommen. Auf weitere Vorschläge, Diamanten zu gewinnen, die sich in der Literatur noch finden, kann verzichtet werden, weil die Arbeit von RUFF das Problem umfassend zur Darstellung bringt und die Literatur anführt.

W i r d e s n u n j e g e l i n g e n, g r ö ß e r e D i a m a n t e n h e r z u s t e l l e n? Diese Frage kann jedenfalls nicht ohne weiteres verneint werden. Es bleibt aber noch ein sehr schwieriges Stück Arbeit zu leisten, das hauptsächlich darin bestehen muß, erst einmal die Bedingungen herauszufinden, unter denen Kohlenstoff seine größte Beständigkeit in der Form von Diamant besitzt und unter denen er am leichtesten in diese Modifikation übergeführt werden kann. Heute macht man sich von den Beziehungen, die zwischen Graphit und Diamant bestehen, etwa folgende Vorstellung:

Die Bildung von Diamant ist nur bei verhältnismäßig hohen Drucken möglich. Nach NERNSTs Wärmetheorem kann die Umwandlungstemperatur bei gewöhnlichem Druck annähernd berechnet werden aus der Wärmetönung bei der Umwandlung von Diamant in Graphit, die sich aus der Differenz der Verbrennungswärmen ergibt, und aus den spezifischen Wärmen dieser beiden Kohlenstoffarten. Die Umwandlungstemperatur, unterhalb deren Diamant die beständige Modifikation zu sein scheint, würde darnach etwa 372° sein. Daß die Umwandlung nun bei so tiefen Temperaturen nicht beobachtet worden ist, liegt vielleicht daran, daß bei dieser Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit zu klein ist, d. h., daß die molekulare Umlagerung zu langsam erfolgt. Es wäre aber wohl denkbar, daß diese Umwandlung in geologischen Zeiträumen eingetreten wäre. Da die bei höherer Temperatur beständige Form des Kohlenstoffs, der Graphit, das größere spezifische Volum $\left(\frac{1}{D} = \frac{1}{2,2}, \text{ beim Diamant} = \frac{1}{3,5}\right)$ hat, so muß die Umwandlungstemperatur nach dem Prinzip vom beweglichen Gleichgewicht bei steigendem Druck steigen. Ließe sich nun der Druck so weit steigern, daß die Umwandlungstemperatur bis ungefähr zum Schmelzpunkt des Eisens hinaufgeschoben würde, so würde damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit größer, und die Umwandlung von Graphit in Diamant erfolgte dann schneller. Man berechnet unter gewissen, der Prüfung schwer zugänglichen Voraussetzungen, daß hierzu ein Druck von über 10 000 *Atm.* erforderlich wäre. Die theoretischen Erwägungen (s. auch WEIGERT in ABEGGs Handbuch d. anorg. Chem. III, 2, und A. KÖNIG, *Ztschr. Elektrochem.* **12**, 441 [1906]) befinden sich in Übereinstimmung mit MOISSANs Versuchen. Die Untersuchungen, auf die sich diese Berechnungen stützen, besonders die Wärmetönungen für die 3 Kohlenstoffabarten, die vor 25 Jahren von BERTHELOT und PETIT ausgeführt worden sind, wurden in neuester Zeit von W. A. ROTH (*Ztschr. Elektrochem.* **21**, 1 [1915]; **31**, 461 [1925]; *B.* **60**, 530 [1927]) nachgeprüft. Darnach soll eine Möglichkeit, Graphit in Diamant umzuwandeln, nicht vorhanden sein; der Diamant könnte vielmehr bei nicht zu hoher Temperatur unter sehr hohen Drucken aus amorphem Kohlenstoff entstehen.

Wenn auch ein Fortschritt in der Gewinnung von Diamanten nicht zu verzeichnen ist, so hellen doch die wissenschaftlichen physikalisch-chemischen Untersuchungen immer weiter das Dunkel auf, in das die Beziehungen der 3 Kohlenstoffarten zueinander und damit auch das Diamantproblem gehüllt sind, und führen es so langsam seiner Verwirklichung entgegen. Ob die im Jahre 1914 von LUMMER mitgeteilte Schmelzung des Kohlenstoffs die Lösung des Diamantproblems fördern wird, muß die Zukunft lehren; theoretisch wäre es durchaus denkbar. Doch vorläufig mögen die Diamanten noch in dem beruhigenden Bewußtsein getragen werden,

daß keine ebenbürtigen künstlichen Nachbildungen dem Besitzer die Freude an der Schönheit seines Schmuckes stören können.

Ähnlich wie mit dem Diamant steht es mit der künstlichen Darstellung des ***Smaragds***, eines Beryllium-Aluminium-Silicates von der Zusammensetzung

[illegible]

mit einem geringen, etwa 0,3% betragenden Gehalt an Chromoxyd, dem er seine Grünfärbung verdankt. Er wurde zuerst von EBELMEN, später von HAUTEFEUILLE und PERREY (*Compt. rend. Acad. Sciences* **106**, 1800 [1888]; **107**, 786 [1889]) durch Schmelzen einer Mischung der Bestandteile des Smaragds mit saurem molybdänsaurem Lithium bei 800° erhalten und durch Chromoxyd grün gefärbt. Auch die *I. G.* (ehemals DEUTSCHE EDELSTEIN-GESELLSCHAFT) hat winzige Kryställchen, Prismen von 0,5 *mm* Durchmesser mit Basis und mit Streifung der Prismenflächen parallel der Basis, erhalten (Abb. 78). Die Herstellung größerer Smaragde ist bisher nicht gelungen.

Ganz anders allerdings steht es mit dem ***Rubin***, der noch bis vor kurzem als der wertvollste Edelstein bezeichnet werden konnte, und mit einigen wenigen anderen Steinen von ganz ähnlicher chemischer Zusammensetzung. Hier handelt es sich um einen verhältnismäßig einfach zusammengesetzten Stoff, nämlich um Aluminiumoxyd, Al_2O_3; dieses findet sich in der Natur als Korund in wasserhellen Krystallen — übrigens recht selten —, häufiger in trüben, gelblich, bläulich oder schwarz gefärbten Stücken. Korunde, die durch Chromoxyd rot gefärbt sind, werden Rubine, solche, die durch Eisenoxyd und Titansäure schön blau gefärbt sind, Saphire genannt.



Abb. 78. Synthetische Smaragdkryställchen der Bitterfeld-Werke der *I. G.* 90fache Vergrößerung.

Der Franzose GAUDIN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **4**, 999 [1828]; **44** 716 [1857]; **69**, 1343 [1869]) hat wohl zuerst kleine Kugeln von geschmolzener Tonerde aus Alaun und Kaliumsulfat durch Erhitzen im Knallgasgebläse erhalten. Die Masse war in geschmolzenem Zustande klar und durchsichtig, nach dem Erkalten aber trübe. Durch Zusatz von etwas Kaliumdichromat erhielt er dann kleine Rubinkryställchen, die bis zu 0,2 *g* wogen, aber ebenfalls trüb waren Seine späteren Versuche, klar durchsichtige Tonerde oder Rubine zu bekommen, gab er als aussichtslos auf. SAINTE-CLAIRE DEVILLE gelangte schon 1855 zu dem gleichen negativen Ergebnis. Als Nebenprodukt fallen seit längerer Zeit schon wohlausgebildete, aber trübe Korundkryställchen bei dem Thermitverfahren ab, hauptsächlich bei der Darstellung von Chrom aus Chromoxyd durch Aluminium. Dieser Korund findet beim Schleifen von Edelsteinen Verwendung (s. Bd. **I**, 325). Im Jahre 1882 erschienen auf dem Markt Rubine, die in der Schweiz angeblich nach dem Verfahren von DINER WYSE hergestellt waren und nach C. FRIEDELS Untersuchungen (*Bull. Soc. chim. France* [2] **46**, 242 [1886]) durchaus die Eigenschaften der natürlichen Steine hatten. Das Verfahren wurde geheimgehalten, scheint aber nach BRAUNS darin bestanden zu haben, daß Splitter echter Rubine zusammengeschmolzen wurden. Sie werden auch Genfer Rubine genannt und sind wenig fest, so daß sie beim Schleifen leicht zerbröckeln. Im Jahre 1895 brachte der Franzose MICHAUD ein Verfahren heraus, bei dem auf einen im Platintiegel mit der Knallgasflamme geschmolzenen Rubintropfen von einem geschickten Arbeiter nach und nach kleine Rubinrestchen gebracht wurden, wobei der Tropfen größer wurde. Da die natürlichen Rubine beim Schmelzen farblos werden, so wurde hierbei wahrscheinlich unter Zusatz von etwas Cr_2O_3 gearbeitet. Die Verschmelzung war hierbei recht vollkommen, denn der ganze Tropfen bildete nachher eine homogene Masse, die sich gut schleifen ließ. In Paris wurden diese sog. „rekonstituierten Rubine" angeblich täglich in einer Menge von etwa 1000 Karat erzeugt, die in Deutschland, Amerika und Indien Absatz fanden. Aus Indien mag mancher davon als Naturstein wieder zu uns herübergekommen sein.

Inzwischen hatten E. FRÉMY und sein Schüler FEIL schon im Jahre 1877 ihre erste Arbeit über die Synthese des Rubins veröffentlicht. Sie brachten Mennige und Tonerde zu gleichen Teilen in Schamottetiegel und gaben Kaliumbichromat hinzu.

Das Bleioxyd bildet in der Hitze mit der Tonerde Bleialuminat, das mit der Kieselsäure der Tiegelwand unter Abscheidung von Tonerde Bleisilicat liefert; dieses ist leicht schmelzbar, während die schwer schmelzbare Tonerde sich in Form von Krystallen darin ausscheidet. Die Forscher arbeiteten in großen Tiegeln in Porzellanöfen und erhielten bei einem Versuch oft mehr als 1000 Rubine, die im Mittel aber nur 50 *mg* wogen. Noch bessere Ergebnisse erzielte FRÉMY mit seinem sehr geschickten Assistenten VERNEUIL durch Schmelzen von Tonerde mit Barium-, Calcium- oder Aluminiumfluorid unter Zusatz von Kaliumbichromat. Da bei diesen Versuchen Rubin nur entsteht, wenn feuchte Luft zum Tiegelinhalt treten kann, so nahmen sie an, daß aus den Fluoriden bei etwa 1500⁰ zuerst nur Fluorwasserstoff entstünde; dieser bilde mit der Tonerde Aluminiumfluorid, das sich durch Einwirkung des Wasserdampfes unter Bildung von Tonerdekrystallen langsam zersetze. Bei allen diesen Versuchen mußten die Ausgangsstoffe mit der größten Sorgfalt gereinigt werden. Die Krystalle, von denen die größten nicht über $^1/_3$ Karat (1 Karat = 205 *mg*) hinausgingen, bildeten meist sehr dünne und leicht zerbrechliche Blättchen, doch konnten auch einzelne geschliffen werden. Sie ritzten Quarz und Topas und hatten durchaus dieselbe Härte wie der natürliche Rubin; ja viele waren noch etwas härter. Die Krystallformen entsprachen ganz denen der natürlichen; manche waren durch das Vorherrschen eines Rhomboeders fast 3eckig, andere mehr tafelig 6eckig mit mehr oder weniger regelmäßigen Seiten (Abb. 79, 80). Auch die Winkel entsprechender Flächen fanden sich in guter Übereinstimmung mit denen natürlicher Krystalle. Im Polarisationsmikroskop erwiesen sich die Krystalle als doppeltbrechend wie die natürlichen Rubine. Bei einigen erkannte man unter dem Mikroskop kleine, von Gaseinschlüssen herrührende, meist kugelrunde, bisweilen auch ovale Bläschen, die in dieser Form den natürlichen Rubinen stets fehlen. In einzelnen Fällen erhielt FRÉMY neben roten Rubinen auch blaue Kryställchen, die er für Saphire hielt und aus deren Auftreten er den Schluß zog, daß die Farbe der Saphire wie die der Rubine auf die Gegenwart eines Chromoxyds zurückzuführen sei; vielleicht auf eine andere Oxydationsstufe des Chroms als beim Rubin.

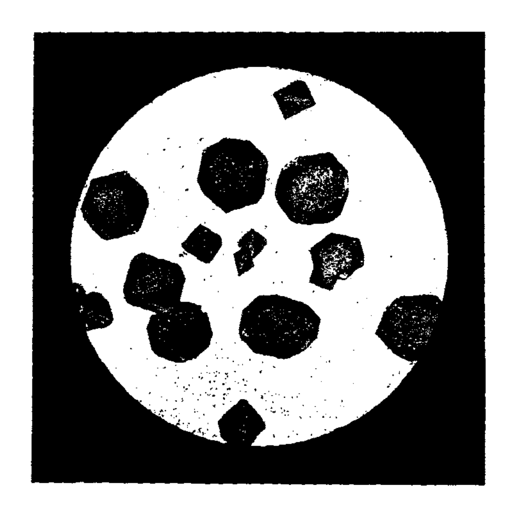


Abb. 79. Künstliche Rubine.
25fache Vergrößerung.

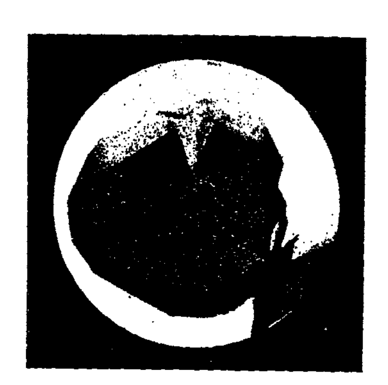


Abb. 80. Künstlicher Rubin.
22fache Vergrößerung.

Durch seine Mitarbeit bei den Untersuchungen FRÉMYS hatte der schon genannte VERNEUIL so reiche Erfahrungen über die Darstellung des Rubins und seine Eigenschaften gesammelt, daß er bei der französischen Akademie in den Jahren 1891 und 1892 zwei versiegelte Briefe niederlegen konnte, die ein von ihm bearbeitetes, ganz neues Verfahren der Rubinsynthese schilderten und einen kleinen, nach diesem Verfahren gewonnenen Rubin als Belegstück enthielten. Während nach

den verschiedenen früheren Verfahren kaum schleifwürdige Steine gewonnen werden konnten, lieferte die VERNEUILsche Methode jene recht ansehnlichen und vielfach geschliffenen Steine, die seit dem Jahre 1902 als „rubis scientifiques“ oder „synthetische Rubine“ in den Handel kommen.

VERNEUIL gibt eine genaue Beschreibung seines Verfahrens (*Ann. Chim.* [3], **3**, 20 [1904]), das das Ergebnis einer Reihe mühevoller Versuche darstellt, die er und sein Schüler PAQUIER ausgeführt haben, und das in seiner technischen Ausgestaltung ein Meisterstück menschlichen Erfindungsgeistes genannt werden kann. Heute werden in Frankreich, in Deutschland und in der Schweiz synthetische Rubine, Saphire und andere Korundabarten fabrikmäßig auf dem von VERNEUIL angegebenen Wege erzeugt. Die *I. G.*, vormals DEUTSCHE EDELSTEIN-GESELLSCHAFT, soll ihre synthetischen Steine nach einem von E. WILD und MIETHE noch weiter ausgebauten VERNEUILschen Verfahren herstellen, über das Einzelheiten nicht bekannt sind. Die einzige ausführliche Beschreibung über die Technik der Darstellung verdanken wir VERNEUIL.

Die Hauptschwierigkeiten bei der künstlichen Darstellung von Rubin durch Schmelzen von Tonerde bestehen darin, gleichmäßig klare, gleichmäßig gefärbte und nicht von Rissen oder Gasblasen durchsetzte Schmelzflüsse zu erhalten. War die Flamme, die zum Erhitzen verwendet wurde, zu heiß, so schmolz die Masse zu schnell, fing lebhaft zu schäumen an und wurde beim Erstarren trüb; enthielt sie zuviel Sauerstoff, so verschwand die Farbe; geschah die Schmelzung in einem Tiegel, so bildeten sich beim Abkühlen zahlreiche störende Risse, und die Steine waren brüchig. Richtete man die Flamme gegen eine größere Menge Tonerde, so wurden stets die inneren, von der Flamme abgekehrten Partien weniger heiß als die der Flamme unmittelbar ausgesetzten. Die letzteren wurden dann entweder zu heiß, wenn die ersteren noch nicht genügend erhitzt waren, oder sie wurden nicht heiß genug, um mit der Masse zu verschmelzen. Ein Teil des Schmelzflusses wurde dann stets rissig und trübe, während ein anderer durchsichtig blieb. Auch die Anwendung großer Tonerdemengen besserte nichts; denn die großen Massen z. B., die man beim GOLDSCHMIDTschen Thermitverfahren oder durch Schmelzen von Tonerde im elektrischen Ofen erhält, sind von so zahlreichen Rissen durchsetzt, daß man aus einem Block von 100 *kg* nicht einmal ein zusammenhängendes Stückchen erhalten kann, das einen geschliffenen Rubin von 1 Karat abgäbe. Schon aus diesem Grunde verbietet sich das Schmelzen im Tiegel; dazu kommt, daß die gewöhnlichen Tiegelmaterialien bei dem hohen *Schmelzp.* der Tonerde (2050°) nicht haltbar genug sind. Platin würde schmelzen, Ton und Magnesia würden von der geschmolzenen Tonerde chemisch angegriffen und diese somit verunreinigt; Graphit schließlich liefert eine sehr kohlenstoffreiche, stark reduzierend wirkende Atmosphäre, die die Entstehung des roten Farbtons des Rubins hindert.

Nur kleine Rubintröpfchen, die in einem einzigen Punkt mit der Unterlage zusammenhingen, waren klar durchsichtig und nicht von Spaltrissen durchsetzt. Um größere, völlig klare Tropfen zu erhalten, mußte demnach die Schmelzung so gestaltet werden, daß die geschmolzene Tonerde nur auf eine möglichst kleine, fast punktförmige Berührungsfläche mit der Unterlage beschränkt wurde. Allen diesen Schwierigkeiten wußte VERNEUIL, dem ich in der weiteren Beschreibung folge, in sehr geschickter Weise zu begegnen.

VERNEUILS Schmelzofen. Als Heizquelle dient ein Leuchtgas-Sauerstoff-Gemisch, das in einem vertikal nach unten gerichteten DANIELLschen Hahn verbrannt wird. Die Flamme trifft auf das Ende eines rechtwinklig umgebogenen Bügels *S* (Abb. 81), der durch den Trieb *V* mit einem Gewindegang von 2 *mm* auf und ab bewegt werden kann, einmal, damit seine Spitze, die die geschmolzene Tonerde trägt, mit dem Wachstum des entstehenden Schmelztropfens weiter von der Flamme entfernt werden kann; dann aber auch, um in den verschiedenen Stadien des Schmelzprozesses den dabei notwendig werdenden Veränderungen der Flammengröße folgen zu können. Durch diese Anordnung des Ofens gelingt es nun, das feingepulverte Gemisch von Tonerde und Chromoxyd, welches durch den Sauerstoffstrom in die Flamme geführt wird, ganz allmählich in

feinen Lagen auf eine zunächst sehr kleine Oberfläche von ganz wenig geschmolzenem Rubin zu bringen (semage nach VERNEUIL) und die nachfallenden Pulvermengen immer mit der gerade geschmolzenen Oberfläche zu verschmelzen. Die gepulverte Substanz kommt in ein zylindrisch-konisches Körbchen *P* aus dünnem Messing oder aus Rauschgold, das unten einen aus Drahtnetz geformten Zylinder von 2 *cm* Durchmesser und 4,5 *cm* Länge trägt. Seine Maschen müssen sehr eng sein, damit die hindurchfallenden Stäubchen des Tonerde-Chromoxyd-Gemisches die Öffnung des Brenners nicht verstopfen (25 Drähte auf 1 *cm*). Da die Menge des durch das Sieb fallenden Staubes je nach dem Stande des Schmelzprozesses verschieden groß sein muß, so ist noch eine Einrichtung erforderlich, die den Staubfall zu regeln gestattet.

Das Körbchen hängt in einer Kammer *C*, die einen erweiterten Teil des Gebläses darstellt und durch einen Deckel abgeschlossen ist. Durch diesen Deckel führt 1. das Zuführungsrohr *O* für den Sauerstoff und 2. ein vertikales Rohrstück *G*, in das leicht beweglich ein Stab paßt, der das Körbchen trägt. Der Stab trägt an seinem oberen Ende auf einer horizontalen Achse eine exzentrisch befestigte Scheibe *E*, die unter Vermittlung eines Zahnradgetriebes, das auf diese Achse übergreift, durch die Schraube *N* (Dicke 5 *mm*, Durchmesser 20 *mm*, Exzentrizität 5 *mm*) in Rotation versetzt werden kann. Durch einen leichten Schlag, den der Hammer *M* auf diese Scheibe ausführt, wird das in dem Drahtnetz befindliche Pulver durchgesiebt und fällt in die mit gut polierten Wänden versehene Röhre *D* und wird von dort durch den Sauerstoffstrom in den inneren Teil der Flamme mitgerissen. Nur etwa $^1/_6$ der Pulvermenge fällt auf die geschmolzene Tonerdeoberfläche der Unterlage *R*. Durch Drehen der exzentrischen Scheibe mittels der Schraube *N* kann die Schlaghöhe des Hammers innerhalb der durch die Exzentrizität gesetzten Grenzen verändert und damit verstärkt oder abgeschwächt werden.

Der Hammer *M* wird mit Hilfe eines Elektromagneten *A* betätigt. Er wiegt 100 *g* und ist an einem Hebelarm von 10 *cm* Länge angebracht, während der mit einem Anker *B* von weichem Eisen versehene andere Hebelarm nur 4 *cm* lang ist. Zur automatischen Betätigung des Hammers dient ein Unterbrecher, der aus einem Zylinder von Holz oder Hartgummi besteht und 4 Kontakte auf seiner Oberfläche trägt, die beim Umdrehen nacheinander eine Feder berühren, durch welche der durch den Elektromagneten gehende elektrische Strom (von 3 BUNSEN-Elementen) im Moment des Kontakts geschlossen und infolge der Federspannung sofort wieder unterbrochen wird. Der Zylinder wird mittels einer Wasserturbine oder eines Heißluftmotors gedreht und macht etwa eine Umdrehung in der Sekunde, so daß der Hammer in derselben Zeit 4 Schläge ausführt.

Abb. 81. VERNEUILs Schmelzofen.

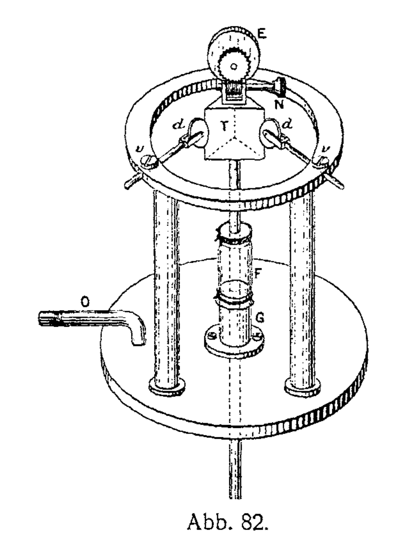


Abb. 82.

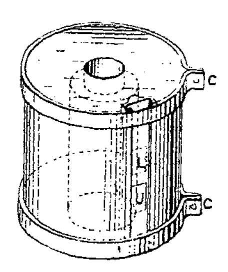


Abb. 83.

Der Deckel der Kammer *C* wird zum luftdichten Abschluß mittels Schraubklemme auf einen zwischen ihm und dem oberen Rande der Kammer eingelegten Gummiring aufgepreßt. Der Zwischenraum zwischen dem Haltestab des Körbchens *P* und seiner Führung *G* wird durch ein Stückchen Gummischlauch *F* luftdicht durch Ligaturen abgeschlossen (s. Abb. 82), ohne die Bewegungsfreiheit des Stabes zu beeinträchtigen. Infolge der Elastizität des Gummis, welcher von geeigneter Stärke sein muß, schnellt der Schüttelapparat nach jedem Schlage des Hammers wieder auf die ursprüngliche Höhe zurück. Um dauernd die richtige und gleichmäßige Streuung des Tonerdepulvers zu erreichen, muß aber der Haltestab des Siebkörbchens seine vertikale Lage sehr genau innehalten, damit jeder Hammerschlag genau auf den durch die Stellung der Schraube *N* bestimmten Punkt trifft. Zu diesem Zwecke erhält der Stab an seinem oberen Ende ein 3seitiges Prisma *T*, das durch 3 Friktionsrädchen seine Führung erhält; die Friktionsräder werden mittels der Schraube *v* leise angedrückt.

Der eigentliche Ofen besteht aus einem Tonzylinder von 7 *cm* äußerem, 2,5 *cm* innerem Durchmesser und 10,5 *cm* Höhe (Abb. 83). Die Ofenwand ist von einem 1,5 *cm* hohen, 0,8 *cm* breiten Fenster *L* durchbrochen (s. Abb. 83). In einem Falz der Ofenwand wird nun bequem verschiebbar ein 4 *mm* starker Eisenblechschieber eingelassen, der ein gleich großes, durch ein Glimmerblättchen

verschlossenes Fenster *U* hat. Zieht man das Eisenblech hoch, so kommt das Glimmerfenster *U* vor das Ofenfenster *L*, und man kann die Vorgänge im Innern des Ofens beobachten, ohne daß Gas aus dem Fenster entweicht. Läßt man das Glimmerfensterchen wieder herunter, so wird es vor der allzugroßen Hitze geschützt und bleibt länger durchsichtig, als wenn es dauernd vor der Ofenöffnung angebracht wäre. Auf den Bügel *S* (Abb. 81) wird ein Platinröhrchen von 30 *mm* Länge, 3–4 *mm* Durchmesser und 0,6 *mm* Wandstärke aufgeschoben, das einen kleinen, in das Röhrchen passenden und daraus herausragenden Zylinder aus Tonerde aufzunehmen bestimmt ist. Diese Tonerdezylinder werden aus Kalialaun hergestellt, indem man ihn bis zur Kirschrotglut erhitzt, wobei er in Tonerde und Kaliumsulfat übergeführt wird. Dieses Gemisch feuchtet man mit Wasser etwas an, bringt es in einen engen Messingzylinder und drückt es mittels eines passenden Stempels aus dieser Form heraus. Die Masse, die durch die Gegenwart des Kaliumsulfats so fest wird, daß man mit der Feile leicht eine glatte Oberfläche herstellen kann, zerstäubt selbst in der Weißglühhitze nicht und schwindet ganz gleichmäßig, ohne rissig zu werden. Der Bügel *S*, auf dem diese Tonerdemasse befestigt wird, kann mittels eines Supports, wie er auf Drehbänken zur Verwendung kommt, in zwei aufeinander senkrechten Richtungen bewegt werden, so daß der Schmelztropfen zu Beginn jeder Schmelzung sehr genau zentriert werden kann. Das Ende des Brenners besteht aus Messing; die Mündung, die sehr genau in der Achse des Brenners liegen muß, darf nur dünne Wände haben. VERNEUIL benutzte eine Mündung, die einen Durchmesser von 2,2 *mm* hatte; doch muß sich diese nach den Größenverhältnissen des Ofens und dem Abstande des Schmelztropfens von der Mündung richten. Merkwürdigerweise erweist sich dieses Mundstück des Brenners als sehr widerstandsfähig, so daß mehrere 1000 Karat Rubin damit geschmolzen werden können; abgenutzt wird es nur durch die Reibung des fallenden Tonerdepulvers, wodurch es, jedoch erst nach einigen Monaten des Gebrauchs, seine Form verliert und durch ein neues ersetzt werden muß. Um zu verhindern, daß die oberen Teile des Ofens zu sehr erhitzt werden, umgibt ein 8 *cm* langer, mit einem schwachen Wasserstrom gespeister Kühler den Brenner.

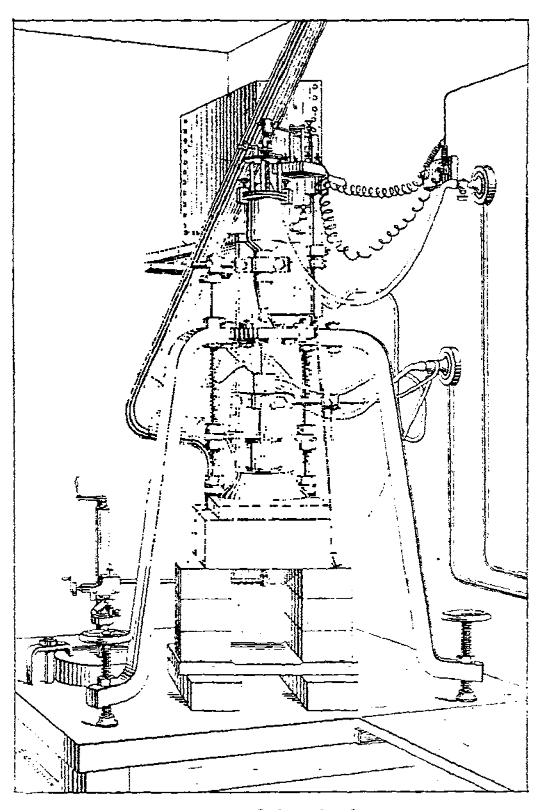


Abb. 84. Schmelzofen.

Für konstante Gaszufuhr während des ganzen Schmelzprozesses wird durch einen gewöhnlichen Gashahn gesorgt. Das sehr einfache Manometer zur Ablesung und Regelung des Druckes besteht aus einer Flasche mit seitlich unten angebrachtem Tubus, in dem eine um 10–15° gegen die Horizontale geneigte offene Glasröhre steckt. In die Flasche, durch deren obere Tuben das Gas ein- und austritt, kommt etwas gefärbtes Wasser, dessen Stand in dem seitlichen Rohr störende, durch Drehen des Gashahnes auszugleichende Druckänderungen mit hinreichender Genauigkeit angibt. Der Sauerstoff muß möglichst stickstofffrei sein, jedenfalls darf er nicht unter 95% Sauerstoff enthalten. Nach Vorschaltung eines Druckreduzierventils und eines Präzisionshahnes kann er einer Bombe entnommen werden. VERNEUIL empfiehlt, ihn aus einem Gasometer zu entnehmen, weil sich dann der Druck besser regeln lasse. Auch hier muß ein recht empfindliches, mit einer Teilung versehenes Manometer eingeschaltet werden, das infolge seiner Einteilung die Wiederherstellung ganz bestimmter Drucke bequem zuläßt. Der Präzisionshahn muß so gelegen sein, daß der mit einer Schutzbrille versehene Beobachter ihn handhaben und gleichzeitig beobachten kann; ebenso müssen die Haupthähne für Leuchtgas und für Sauerstoff nahe zusammenliegen, damit sie von dem Beobachter beide zu gleicher Zeit ausgedreht werden können. Der Sauerstoffverbrauch bei VERNEUILs Versuchen stellte sich auf etwa 100 *l* zur Herstellung von 1 Karat Rubin.

Die Entstehung eines Rubinschmelztropfens. Von größter Wichtigkeit ist es, daß die Flamme vertikal nach unten und gerade in der Achse des Ofens brennt, was mit Hilfe der Fußschrauben (Abb. 84) erreicht wird. Das kleine Tonerdestäbchen wird nun auf den Bügel *S* gesteckt (s. Abb. 81), und dieser wird mit Hilfe des Triebes *V* so weit gehoben, daß die Oberfläche des Stäbchens 5,8 *cm* vom Ende des Brenners entfernt ist, d. h. so weit, daß sie gerade in derselben Höhe liegt, wie der untere Rand des Ofenfensters *L*. Dann wird mittels der Schraube *M* die exzentrische Scheibe *E* so eingestellt, daß sie den Hammer und daß der Anker den Elektromagneten gerade berührt. Der Hammer ist dann gebremst und kann keinen Schlag ausführen. Darauf öffnet man den Gashahn ziemlich weit und läßt allmählich Sauerstoff zutreten, bis die Oberfläche des Tonerdestäbchens blendend weißglühend erscheint, ohne jedoch zu schmelzen. Nun setzt man durch

Einschalten des elektrischen Stromes und Drehen der exzentrischen Scheibe den Hammer in Tätigkeit und regelt das Fallen des Tonerdepulvers. Dieses fällt zum Teil auf die Oberfläche des Tonerdestäbchens und verbackt dort zu einem Kegel, der in 5–10′ in den heißeren Teil der Flamme hineinwächst, wo er gerade an der Kegelspitze oberflächlich schmilzt. Nunmehr schmelzen die kleinen Stäubchen, die auf diesen Schmelztropfen fallen, damit zusammen und bilden eine fast fadenförmige Rubinmasse zwischen dem festen Tonerdestäbchen und der geschmolzenen Masse, was ja notwendig ist, um der Bildung der Risse vorzubeugen. Wenn dieses kleine Stäbchen sich über den darum herumliegenden Kragen von verbackenem Tonerdepulver erhoben hat und in noch heißere und breitere Teile der Flamme kommt, nimmt es an seiner Spitze Kugelform an (Abb. 85). Dann muß man den kugelförmigen Schmelztropfen durch allmähliche Vermehrung der Sauerstoffzufuhr noch weiter vergrößern, bis er etwa 4–5 *mm* Durchmesser zu haben scheint. Ein nunmehr auftretendes Schäumen an der Oberfläche zeigt an, daß der Tropfen in eine zu sauerstoffreiche und zu heiße Zone gekommen ist. Durch eine Viertel- bis eine halbe Drehung des Triebes *V* führt man die Oberfläche des Tropfens unter gleichzeitiger geringer Vergrößerung der Flamme und Erhöhung des Sauerstoffdruckes ein wenig abwärts in einen an Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen reicheren Teil der Flamme. Dies wird alle 4–6′ wiederholt, wobei dann der Schmelztropfen immer mehr wächst. Die richtige Einstellung der Flamme und des Schmelztropfens ist ganz Sache der Übung und Erfahrung, ebenso wie die Regelung der Streuung des Tonerde-Chromoxyd-Pulvers, die während des Schmelzprozesses ganz allmählich verlangsamt wird. Ist der Schmelzprozeß beendet, so unterbricht man den elektrischen Strom zum Siebapparat, wartet einige Minuten und schließt dann ganz plötzlich beide Gashähne, um eine möglichst schnelle Verfestigung des Tropfens herbeizuführen. Dann läßt man 10′ im Ofen erkalten und führt den Tropfen mittels des Triebes *V* aus dem Ofen, nimmt ihn aber erst nach dem völligen Erkalten ab. Bei langsamer Abkühlung entstehen auf der Oberfläche gewundene Risse, die den Tropfen unbrauchbar machen. Es gehört sehr viel Geschicklichkeit dazu, einen von Rissen freien und gleichmäßig gefärbten, klar durchsichtigen Rubinschmelztropfen zu gewinnen. Die Gesamtdauer des Schmelzvorganges beträgt nach VERNEUIL etwa $2^{1}/_{2}{}^{h}$, wobei ein birnenförmiger Tropfen von 2,5–3 *g* Gewicht und 5–6 *mm* Durchmesser erzeugt wird. Gewöhnlich rechnet man jetzt eine Erzeugung von 60 Karat pro Stunde und Apparat.



Abb. 85. Muffel mit weißglühendem Schmelztropfen sowie Zuleitungsrohr für Al_2O_3.

Das Tonerde-Chromoxyd-Pulver, welches möglichst rein und gleichmäßig gemischt sein muß, wird am vorteilhaftesten durch Fällung von Ammoniumalaun und Chromalaun mittels Ammoniaks erhalten. Um gute und reine Farbtöne zu bekommen, muß der Alaun oft 4–5mal jedesmal mit seinem doppelten Gewicht destillierten Wassers umkrystallisiert werden. VERNEUIL löst 350 *g* Ammoniumalaun in 4 *l* destilliertem Wasser und fügt dazu 150 cm^3 einer 65 *g* in 1 *l* enthaltenden Lösung von Kaliumchromalaun. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und in 7 *l* destillierten Wassers gegossen. Darauf kommen 400 cm^3 reines Ammoniak von 22° *Bé* hinzu. Nach 1–2 ʰ bringt man die Masse auf ein Leinentuch, läßt gut abtropfen, schlämmt sie dann in 8 *l* destilliertem Wasser wieder auf, filtriert und wäscht noch einmal. Nach einigen Tagen, wenn kein Wasser mehr abtropft, wird die Masse im Trockenschrank getrocknet, auf Kirschrotglut erhitzt und nach dem Erkalten fein gepulvert. Die Tonerde enthält etwa 2,5% Chromoxyd. Man kann das Al_2O_3 auch durch Glühen von Ammoniakalaun erhalten, dem man Ammoniumchromat oder Chromsäure zugemischt hat.

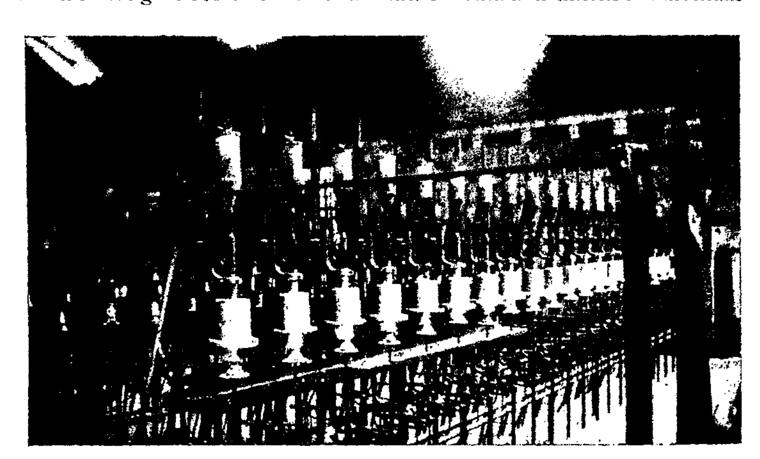


Abb. 86. Teilansicht der Ofenhalle der CHIMIE GÉNÉRALE S. A., Bodio.

Abb. 86 zeigt eine Teilansicht der Ofenhalle und Abb. 87 ein Ofenaggregat der CHIMIE GÉNÉRALE S. A., Bodio (Schweiz). Bei der Abb. 87 ist das Reservoir für

die Zuführung der Tonerdemischung, der Brenner, der eigentliche Ofen (links geöffnet), der Kerzenhalter mit Hebe- und Senkvorrichtung, links unten die Vorrichtung für die Regelung des Zuflusses der Mischung gut sichtbar.

Produktion. In der Schweiz wurden in den Jahren 1923 bis 1926 durchschnittlich etwa 55 000 000 Karat pro Jahr erzeugt. In Frankreich und Deutschland im Jahre 1923 je 50 000 000 Karat. Die Rubine finden hauptsächlich in der Uhrenindustrie, in der Elektrotechnik, in Kompassen, Wassermessern als Material für Achsenlager Verwendung. Ein Rubinschmelztropfen (von 40—80 Karat) erfordert zu seiner Bildung je nach seiner Größe etwa 6—12^h Zeit. Ein Arbeiter kann eine ganze Anzahl von Schmelzöfen gleichzeitig überwachen und bedienen.

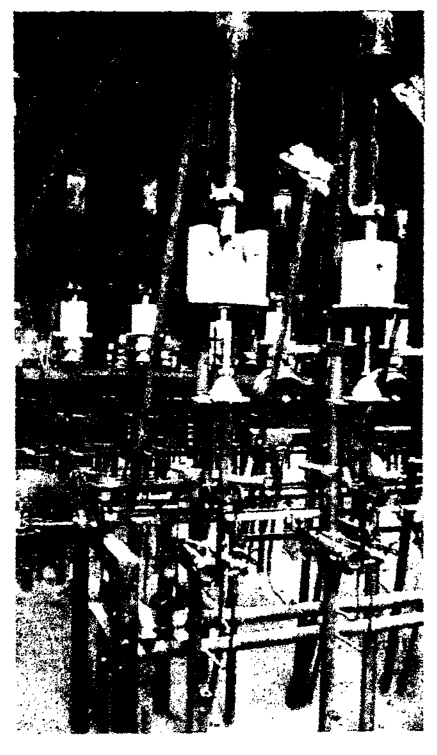
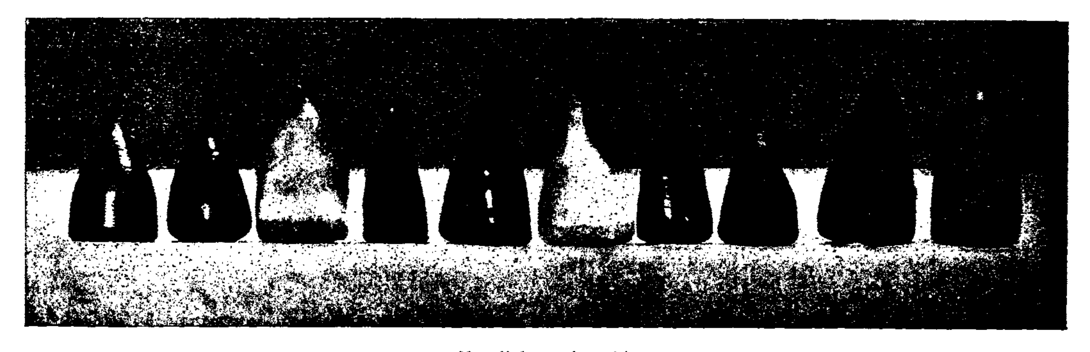


Abb. 87. Ofenaggregat der CHIMIE GÉNÉRALE S. A., Bodio.

Die Schmelztropfen zerfallen zumeist schon beim Abnehmen von der Unterlage des Ofens durch eine Spaltebene, die ungefähr der Längsachse des birnenförmigen Tropfens (Abb. 88) parallel ist, in 2 nahezu gleiche Hälften. Diese Ebene aber ist merkwürdigerweise keine Spaltfläche in gewöhnlichem Sinne; denn man kann parallel zu ihr keine anderen Spaltflächen erzeugen. Der ganze Tropfen ist krystallographisch als ein einziger Krystall aufzufassen. Die kleinen Stäubchen von Aluminiumoxyd müssen sich bei der Bildung offenbar sofort alle miteinander in das Raumgitter einfügen und zu einem einzigen Krystall verwachsen. Die Krystalle sind doppeltbrechend und zeigen bei Schnitten senkrecht zur optischen Achse im konvergenten polarisierten Licht das Interferenzbild eines einachsigen Krystalls. Bisweilen ist an den Schmelztropfen eine Krystallfläche zu erkennen, die nach BRAUNS den Charakter der als Basis bezeichneten krystallographischen Fläche hat. An anderen treten auch mehrere solcher Flächen auf, die äußerlich schon den Krystallcharakter deutlich zum Ausdruck bringen



Von links nach rechts.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Padparadschah, hell.	Blauer Saphir, Indienfarbe.	Blauer Saphir, helle Ceylonfarbe	Padparadschah, dunkel	Taubenblutrubin.	Leukosaphir.	Grüner Korund, alexandritartig.	Gelber Saphir, Ceylonfarbe	Rosarubin.	Blauer Saphir, dunkle Ceylonfarbe

Abb. 88. Schmelztropfen von synthetischen Korundabarten der DEUTSCHEN EDELSTEIN-GESELLSCHAFT. Phot. DEUTSCHE EDELSTEIN-GESELLSCHAFT.

(Abb. 89). An vielen Schmelztropfen und an geschliffenen Rubinen und Saphiren läßt sich auch leicht der den gefärbten doppelt brechenden Mineralien eigene Pleochroismus erkennen. — Für den Edelsteinschleifer ist es wesentlich, daß er die größte Fläche seines Steines möglichst der größten Ebene des Tropfens parallel legt, wenn diese Ebene die Basis ist; denn dann erscheint der Stein in der Aufsicht in der dunkleren, bläulichroten, besonders geschätzten Rubinfarbe. Dies ist aber nur in seltenen Fällen möglich; denn man ist fast immer genötigt, um Steine von geeigneter Größe zu bekommen, die Tafelfläche des Steines der obenerwähnten eigentümlichen Spaltungsfläche des Schmelztropfens parallel zu legen. Diese aber ist nach BRAUNS, MICHEL u. a. gegen die optische Achse des Krystalls häufig um 30—45° geneigt, wodurch dann der geschliffene Stein leicht gelblichrot aussieht und verhältnismäßig stark dichroitisch erscheint. Die natürlichen Steine hingegen werden fast immer so geschliffen, daß die optische Achse auf der Fläche des geschliffenen Steines senkrecht steht, wodurch sie in der schönen Taubenblutfarbe erscheinen und den Dichroismus nicht hervortreten lassen.

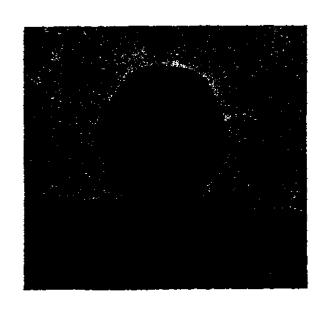


Abb. 89. Rubinschmelztropfen von oben gesehen. Phot. DEUTSCHE EDELSTEIN-GESELLSCHAFT.

Außer dem Rubin, der in allen, auch beim natürlichen Stein vorkommenden Abarten vom dunkelsten Taubenblutrot bis zum hellsten Rosa fabriziert wird, kommen auch ***synthetische Saphire*** in den Handel, die von den natürlichen mit den Hilfsmitteln der Juweliere auch nicht mehr mit Sicherheit unterschieden werden können. Die ersten sog. Saphire allerdings, die nach den Angaben von LOUIS PARIS hergestellt wurden und von Frankreich aus in den Handel kamen, waren mit Kobaltoxyd gefärbt. Da das Aluminiumoxyd die blaue Farbe des Kobalts nicht annimmt, so mußte noch Magnesiumoxyd hinzugesetzt werden, damit sich das Kobaltoxyd löste. Dabei aber entstand ein Mineral von der ungefähren Zusammensetzung des Spinells, der aus Aluminiumoxyd und Magnesiumoxyd besteht. Die ebenen Flächen, die an solchen Spinellschmelztropfen auftraten, waren nach den Messungen von R. BRAUNS Oktaederflächen. Der synthetische, als Saphir bezeichnete Stein war also kein wahrer Saphir; er besaß vor allem auch nicht die edle blaue Farbe des natürlichen Saphirs, sondern mehr die gewöhnlichere Farbe des Kobaltglases.

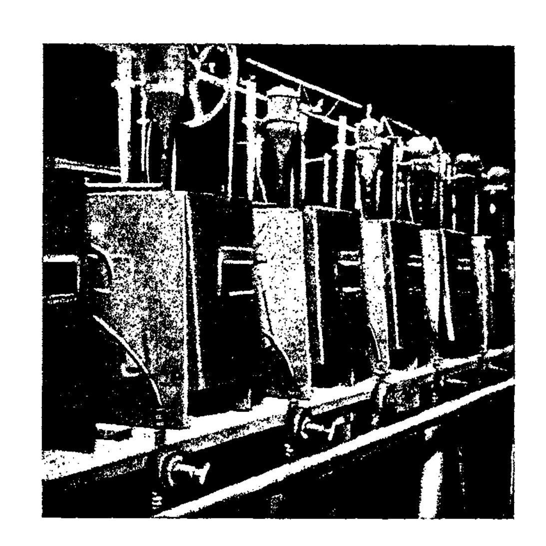


Abb. 90. Fabrikanlage von M. DISCLYN. Boulogne-sur-Seine. Aus GROSSMANN-NEUBURGER.

Als färbende Substanz benutzte VERNEUIL im Jahre 1910 Eisenoxyd mit wenig Titansäure; bei einer nachfolgenden Analyse natürlicher Saphire fand er wirklich Titansäure neben Eisenoxyd. Die Titansäure war bei früheren Analysen übersehen worden. Der Eisenoxydgehalt beträgt etwas mehr als 0,5%, der Titansäuregehalt etwa 0,03—0,06%.

Nunmehr wird, soweit es bekannt ist, der synthetische Saphir durch Zusatz von Eisenoxyd und Titansäure gefärbt, u. zw. kommen zur Verwendung 1,5% Eisenoxyd und 5‰ Titansäure. Das Verfahren ist dem bei der Rubingewinnung befolgten in allen wesentlichen Dingen ähnlich; die Öfen sehen etwas anders aus als die Rubin-

öfen; sie sind mit einem Blechmantel umgeben (Abb. 90). Der Erfolg dieses neuen Verfahrens geht daraus hervor, daß die synthetischen Saphire, besonders die der DEUTSCHEN EDELSTEIN-GESELLSCHAFT, in ihrer Schönheit den natürlichen nicht im geringsten nachstehen und daß sie von ihnen ebenso schwer zu unterscheiden sind wie die synthetischen Rubine von den natürlichen.

Außer diesen Edelsteinen werden eigentlich noch alle anderen Korundvarietäten dargestellt, z. B. der hübsche, gelbrote Padparadschah, der gelbe Saphir in 2 Abarten, nämlich der citronengelbe und der topasfarbige; ferner der weiße Leukosaphir, der sich durch ganz besondere Klarheit auszeichnet. Der als synthetischer orientalischer Alexandrit bezeichnete Stein ist bei Lampenlicht schwach violett mit einem Stich ins Graue, bei Tageslicht schwach smaragdgrün gefärbt. Der echte Alexandrit, ein besonders in Rußland sehr geschätzter Edelstein, zeigt abends eine rote, bei Tage deutlich grüne Farbe. Er besteht aber aus Aluminiumoxyd und Berylliumoxyd und kann als Berylliumaluminat aufgefaßt werden. Die Dichte des natürlichen Steines ist 3,6 bis 3,8, und seine Härte ist etwas geringer als die des Korunds. Der Alexandrit der *I. G.* aber ist, wie die Bestimmung seiner Dichte ($D = 3{,}96$) ergibt, ein Korund, der nach BRAUNS durch Vanadinoxyd gefärbt ist.

Der alexandritartige Korund bildet das Ausgangsmaterial für die ***grünen Saphire***, die jetzt in den Handel kommen. Durch Zusatz von Kobalt, Magnesia und Zink zu dem Alexandrit und geeignete Temperaturbehandlung (*D. R. P.* 399 794) werden diese grünen Korunde, die fälschlich auch als synthetische Turmaline und synthetische Smaragde bezeichnet werden, von der *I. G.* in ihrem Werk II in Bitterfeld hergestellt. Durch Zusatz von Nickel, Eisen und Titansäure (*D. R. P.* 385 374) werden gelbgrüne Steine erhalten. Diese grünen Saphire erzeugt auch die JEWEL SWISS CO. in Locarno und bringt sie in den Handel. Daß es sich um Korunde handelt, ergibt sich aus den Untersuchungen von R. BRAUNS (Zentralblatt für Mineralogie **1926**, Abt. A, 233), der feststellte, daß D und Lichtbrechung dieselben sind wie bei den synthetischen Korunden (s. Tabelle S. 134). Die grünen Korunde sind kräftig pleochroitisch (o = gelbgrün, e = blaugrün). Der Pleochroismus ist aber schwächer als beim natürlichen Turmalin, wodurch er schon von diesem unterschieden werden kann. Im natürlichen Licht ist die Farbe der grünen Korunde rein grün; bei künstlichem Licht dagegen nimmt sie einen unansehnlichen bräunlichgelben Farbton an. Da die D des Smaragdes nur 2,75, die des grünen Korunds zwischen 3,96 und 4,03 beträgt, so ist schon damit eine Verwechslung mit Smaragd ausgeschlossen. Aber auch die Brechungsquotienten und Absorptionsspektren von Smaragd und grünem Korund weichen stark voneinander ab; die beiden Steine sind ja auch ihrer chemischen Zusammensetzung nach ganz verschieden (s. Smaragd, S. 125).

Die oben S. 121 schon erwähnten, von den verschiedenen deutschen und schweizerischen Fabriken hergestellten ***Spinelle*** kommen jetzt in allen Farbabstufungen von Meergrün bis Dunkelblau in den Handel und zeichnen sich besonders in den aquamarinfarbigen Abarten durch prächtige Farben und hohen Glanz aus. Sie sollen aus den Bestandteilen des Aquamarins (Aluminium-Beryllium-Silicat) erhalten werden, stehen aber ihren Eigenschaften nach den natürlichen Spinellen nahe.

Die chemische Zusammensetzung eines hellblauen Spinells wird von BRAUNS (Zentralblatt für Mineralogie u. s. w. **1927**, Abt. A, 265—267), etwa entsprechend der Formel $MgO \cdot Al_2O_3 + 2\,Al_2O_3$, angegeben; demnach läge vielleicht eine feste Lösung von Al_2O_3 in Magnesiaspinell vor. Die Härte = 8. Die D beträgt nach BRAUNS 3,62 bei 14°. Die Lichtbrechung ist höher als die des Magnesiaspinells; sie liegt zwischen der des Korunds und des Spinells. Die Krystallform ist regulär; doch herrscht der Würfel vor. Im polarisierten Licht zeigen diese Spinelle starke Spannungsdoppelbrechung mit fleckigem Auslöschen bei gekreuzten Nicols (s. H. MICHEL, Zentralblatt für Mineralogie **1927**, Abt. A 69/77).

Unterscheidung natürlicher und synthetischer Korundvarietäten.

Während ein Glasfluß sofort leicht durch die Härte vom natürlichen Stein zu unterscheiden ist, versagt dieses Mittel hier gänzlich; denn die synthetischen Steine sind ihrer chemischen Zusammensetzung nach genau dasselbe wie Korund oder Rubin und haben auch die gleiche Härte, nämlich 9. Ja gar nicht selten ist die Härte der künstlichen Steine noch etwas größer als die der natürlichen. Ich habe gelben Korund in einzelnen Fällen mit synthetischem Rubin ritzen können, wenn auch nur ganz schwach, nicht aber umgekehrt. Die Dichte der künstlichen Steine weicht so wenig von der der natürlichen ab, daß sie zur Unterscheidung auch nicht herangezogen werden kann. Für die natürlichen Steine wird angegeben D 3,9–4,1. VERNEUIL hat bei seinen Rubinen 4,01 bestimmt. BRAUNS hat bei künstlichen Rubinen 3,99 und ich habe bei 6 Rubinen der DEUTSCHEN EDELSTEIN-GESELLSCHAFT 3,936–3,990 gefunden; an natürlichen, nicht ganz reinen Saphiren habe ich 3,937 festgestellt. Die Dichte der künstlichen Steine fällt umso niedriger aus, je mehr gasförmige Einschlüsse sie enthalten, worauf ich noch zurückkomme.

Das Lichtbrechungsvermögen und damit auch der Glanz, ebenso die Doppelbrechung und das Dispersionsvermögen sind vollkommen gleich dem der natürlichen Steine. Diese Konstanten sind von verschiedenen Mineralogen bestimmt worden. Als Beispiel gebe ich die Brechungsexponenten, die BRAUNS für verschiedene Lichtarten (Lithium und Natrium) an natürlichen und synthetischen Steinen für den ordentlichen Strahl *o* und den außerordentlichen Strahl *e* bestimmt hat.

		Lithium	Natrium
Rubin, natürlich, hellrot	*o*	1,7643	1,7675
	e	1,7563	1,7594
Korund, synthetisch, farblos	*o*	1,7643	1,7681
	e	1,7563	1,7599
Rubin, synthetisch, dunkelrot	*o*	1,7680	1,7709
	e	1,7598	1,7629
Rubin, natürlich, dunkelrot	*o*	1,7685	1,7715
	e	1,7594	1,7632
Alexandritartiger Korund	*o*	1,7652	1,7685
	e	1,7569	1,7605
Grüner Korund	*o*	1,7652	1,7687
	e	1,7572	1,7606

Die Abweichung der Brechungsexponenten der natürlichen und der ähnlich gefärbten künstlichen Steine voneinander sind nicht größer als die von natürlichen Steinen verschiedener Fundorte. Sie betragen, wie man aus der Tabelle ersieht, nur wenige Einheiten in der vierten Dezimale. Infolgedessen sind denn auch der Glanz und das Feuer der Steine genau so stark wie bei den natürlichen.

Da alle die üblichen Unterscheidungsmethoden versagen, hat man sich nach anderen Unterscheidungsmitteln umgesehen. Die ersten synthetischen Steine, welche hergestellt wurden, enthielten fast alle kleine Gasbläschen als Einschlüsse, die man bisweilen schon mit Hilfe der Lupe, sicher aber durch das Mikroskop erkennen konnte. Diese Bläschen sind meist kugelförmig oder oval (Abb. 91); bisweilen erscheinen sie auch nach einer Seite spitz auslaufend. In natürlichen Korund-

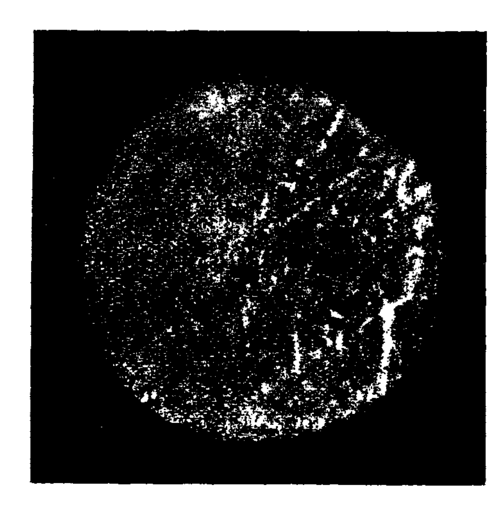


Abb. 91. Gasbläschen in synthetischem Rubin. 350fache Vergr.

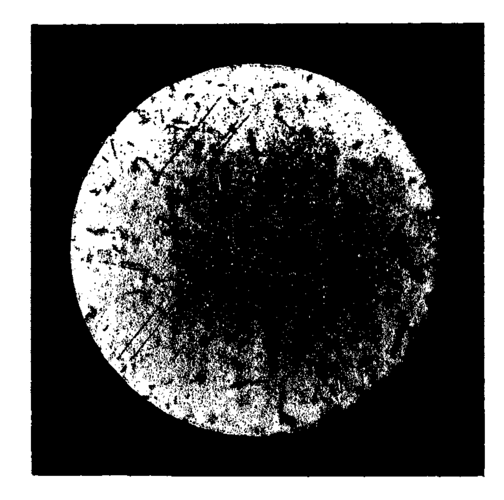


Abb. 92. Nadelförmige Einschlüsse in natürlichem Rubin. 350fache Vergr.

abarten kommen zwar auch Einschlüsse vor; sie haben aber so gut wie nie Kugelgestalt; in den Rubinen haben sie bisweilen 6eckigen Querschnitt, meist aber sind sie unregelmäßig gestaltet und enthalten nie Gase, sondern nur Flüssigkeiten oder andere Mineralien. Besonders in den natürlichen Rubinen, aber auch in anderen Korundabarten finden sich häufig sehr feine nadelförmige Einschlüsse (Abb. 92 und 93), feine Krystallnädelchen, die in künstlichen Steinen niemals angetroffen werden. Manchmal sind sie in großer Menge in dem Mineral eingeschlossen und sollen dann die Ursache für den feinen samtartigen Schimmer mancher Rubine, die sog. Seide, sein. Alle diese Einschlüsse der natürlichen Korundvarietäten zeigen nach DOELTER in ihrer Anordnung stets eine unverkennbare Abhängigkeit vom molekularen Aufbau des Krystalls, sie spiegeln die Symmetrieverhältnisse des Krystalls wieder. Enthält also ein Stein die Gasbläschen, so wird er ganz sicher als Kunstprodukt erkannt. Enthält er die feinen Krystallnädelchen oder Flüssigkeitseinschlüsse, dann kann es nur ein natürlicher Stein sein. Oft zeigen die künstlichen Steine (Rubine und Saphire) ebenso wie die natürlichen eigentümliche Streifen und Farbbänder. Diese sind nun nach H. MICHEL bei den synthetischen Steinen stets etwas gebogen, während sie bei den natürlichen immer ganz gerade verlaufen. Wenn auch durch Vervollkommnung des Herstellungsverfahrens Rubine und Saphire erhalten werden, die kaum Luftbläschen enthalten und so gut wie keine Streifung mehr erkennen lassen, so ist nach H. MICHEL bei sorgfältiger Prüfung unter dem Mikroskop die Unterscheidung der synthetischen und Natursteine nach den genannten Kennzeichen doch fast immer noch möglich, weil bei den synthetischen Steinen Luftbläschen z. B. gar nicht auszuschließen sind. Immerhin werden die synthetischen Steine verbessert, wenn Luftbläschen und Anwachsstreifen möglichst vermieden werden. Ein *D. R. P.* 284 758 der *I. G.*, vormals DEUTSCHE EDELSTEIN-GESELLSCHAFT, und OTTO DREIBRODT besteht darin, daß die Schmelztropfen während ihrer Bildung um ihre Achse rotieren und daß der Pulverfall kontinuierlich erfolgt. Dadurch wird die Streifenbildung fast ganz vermieden und die Zahl der eingeschlossenen Gasbläschen erheblich herabgesetzt. Die Tropfen nehmen bei dieser Drehung um ihre Achse mehr die Form eines Zylinders mit ebener Endfläche an, und ihre optische Achse liegt entweder in der Hauptachse des Zylinders oder senkrecht dazu, woraus für den Schleifer wesentliche Vorteile entspringen. Durch ein Verfahren von O. RUFF (*D. R. P.* 395 419), nach dem die Längsachse des Schmelztropfens während der Drehung einen regelmäßigen Lagenwechsel ausführt, soll noch eine weitere Verbesserung in dieser Hinsicht erzielt werden. Ob nun diese patentierten Verfahren wirklich praktische Bedeutung erlangt und in der Industrie Eingang gefunden haben, mag dahingestellt bleiben; jedenfalls hat man von einer praktischen Anwendung dieser Patente nie etwas gehört.

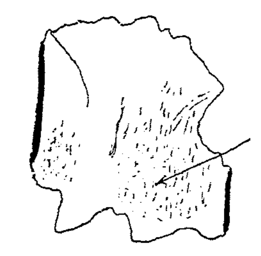


Abb. 93.

Hier mag nur noch auf die Versuche hingewiesen werden, das Verhalten der natürlichen und synthetischen Korundabarten Kathoden-, Röntgen-, Radium- und ultravioletten Strahlen gegenüber zur Erkennung heranzuziehen. Setzt man die Edelsteine einer dieser Strahlengattungen aus, so leuchten sie zumeist in ganz bestimmten Farben auf. Sie fluorescieren, und bei bestimmten Strahlenarten zeigen sie auch nach dem Aufhören der Bestrahlung noch ein deutliches Nachleuchten, sie phosphorescieren. In der Vakuumröhre den Kathodenstrahlen ausgesetzt, leuchten sowohl synthetische wie natürliche Rubine sehr schön hellrot auf. Nach dem Aufhören der Bestrahlung sollen nach C. DOELTER die synthetischen Steine länger phosphorescieren als die natürlichen. Doch scheinen hier die Unterschiede nicht zuverlässig genug, um eine Unterscheidung darauf begründen zu können. Die natürlichen Saphire aller Färbungen erscheinen hingegen in einem matt blaugrünen oder dunkelweinroten Licht, die synthetischen in einem lebhaft hellblauen oder rotvioletten Farbton. Dieser Unterschied soll bei den Saphiren nach G. RIEDEL so charakteristisch sein, daß die Methode nicht versage. In der RÖNTGEN-Röhre hingegen gelingt nach RIEDEL die Unterscheidung der natürlichen Rubine von den synthetischen sehr leicht. Birmarubine und synthetische Rubine fluorescieren lebhaft, während Siamrubine bedeutend weniger leuchten und leblos neben den anderen erscheinen. Nach dem Ausschalten des Stromes, der die RÖNTGEN-Röhre erregt, leuchten nur die synthetischen Steine nach, nicht aber die natürlichen. RIEDEL beschreibt eine von ihm konstruierte und zum Patent angemeldete Vakuumröhre, die ganze Schmuckstücke zum Zwecke der Untersuchung aufzunehmen gestattet, so daß also auch gefaßte Steine geprüft werden können. In den beiden im Literaturverzeichnis zu diesem Aufsatz angeführten Büchern von H. MICHEL finden sich tabellarische Übersichten über das Verhalten der natürlichen und synthetischen Edelsteine nebst Anweisungen für die Ausführung der Untersuchungen. H. MICHEL und G. RIEDEL (Ann. d. naturhist. Museums, Wien 1925) haben zur Unterscheidung von natürlichen und synthetischen Edelsteinen die spektroskopische Untersuchung, namentlich die Absorptionsspektren, herangezogen und damit gute Erfolge erzielt. Das nach ihren Angaben von den optischen Werken REICHERT konstruierte „Detektoskop" ersetzt die Aufnahme der Absorptionsspektren durch Lichtfilter, die farbiges Licht erzeugen, das im Verein mit den Absorptionsbanden der einzelnen Steine zu charakteristischen Farben führt, in denen diese Steine über den Filtern erscheinen. Für die Bestimmung grüner Steine sind 5 Lichtfilter erforderlich. Über Filter II z. B. erscheinen der Smaragd violett, Turmalin blau, grünes Glas blau.

Soviel ist sicher, daß es in vielen Fällen mit den im Edelsteinhandel bisher gebräuchlichen Mitteln oft nicht möglich ist, natürliche Rubine und Saphire von den synthetischen zu unterscheiden. Manche Juweliere behaupten zwar, daß sie die größeren natürlichen Steine durch ihren samtartigen Schimmer vom Kunstprodukt unterscheiden könnten. Der französische Geologe LACROIX hat vier der ersten Juweliere von Paris natürliche und künstliche Rubine vorgelegt;

dabei soll einer von ihnen einen künstlichen Stein für echt erklärt haben. BRAUNS, ROTHE und der Referent haben mit natürlichen und künstlichen Steinen ähnliche Versuche bei Juwelieren und Sachverständigen ausgeführt mit dem Erfolge, daß diese die natürlichen und künstlichen Steine zwar in vielen Fällen, aber keineswegs mit Sicherheit zu unterscheiden vermochten. — Mit dem ganzen Rüstzeug des wissenschaftlich vorgebildeten Mineralogen ist die Unterscheidung von natürlichen und synthetischen Korunden heute aber durchaus möglich. In Wien besteht eine staatlich autorisierte Untersuchungsanstalt für Edelsteine unter H. MICHEL; ähnliche Edelsteinuntersuchungsanstalten gibt es in Berlin, Krefeld, Idar, Prag, Paris, New York.

Wirtschaftliches. Der Handel mit Rubinen und Saphiren blieb natürlich durch den Eintritt der synthetischen Edelsteine in den Wettbewerb von Erschütterungen zunächst nicht verschont. Das Publikum mußte fürchten, daß es ohne oder mit Wissen des Juweliers an Stelle der sehr teuren natürlichen Steine minderwertige synthetische kaufen könnte; die Folge davon war ein ganz erheblicher Rückgang im Absatz dieser Edelsteine. Nachdem inzwischen die wissenschaftlichen Unterscheidungsmethoden soweit ausgebaut sind, daß eine Unterschiebung eines synthetischen Steines an Stelle eines natürlichen nicht mehr zu fürchten ist und als Betrug erkannt werden würde, hat sich der Handel mit natürlichen Korundvarietäten wieder völlig beruhigt. Insbesondere auch dadurch, daß über die Handelsbezeichnung der synthetischen Steine eine Einigung erzielt worden ist, wonach die synthetischen Edelsteine als „künstliche Rubine“, „künstliche Saphire“ u. s. w. bezeichnet werden müssen, jedoch unter Zulassung der Bezeichnung synthetisch, die in Klammern beigefügt werden darf, z. B. „künstliche (synthetische) Rubine“. Vor allem aber besteht von seiten der Fabriken gar nicht die Absicht, die künstlichen Edelsteine als Ersatz für die natürlichen in den Handel zu bringen. Die künstlichen synthetischen Edelsteine sind heute sehr billig; 1 Karat eines geschliffenen Steines kostet zwischen 0,60—2,20 M. Da man alle Farben und Farbenzusammenstellungen erhalten kann, gestatten sie, schöne individuell zu gestaltende Schmuckstücke herzustellen, die an Farbenpracht, Glanz und Haltbarkeit nichts zu wünschen übrig lassen. Die jetzige Mode, verhältnismäßig große Schmucksteine an Ketten, Armbändern, Schnallen u. s. w. zu tragen, bietet vorzügliche Gelegenheit für die Verwendung der synthetischen Korundabarten, die in ihrer hübschen und reichen Farbenskala jedem Geschmack entgegenkommen. Der Uhrenindustrie, der Industrie der elektrotechnischen Meßinstrumente und der Präzisionswaagenindustrie stehen in den synthetischen Edelsteinen billige Hilfsmittel zur Verfügung, durch die eine Verbesserung auch der billigeren Instrumente herbeigeführt werden kann.

Die deutsche Ausfuhr von synthetischen Edelsteinen, bearbeitet, d. h. geschliffen, doch ohne Fassung, betrug:

1926	390,4 *kg*	im Werte von RM	805 000
1927	349,5 „	„ „ „ „	805 000
1928	270,3 „	„ „ „ „	580 000

Literatur: F. ANGEL, Über synthetische Edelsteine in Jahresbericht der Handelsakademie in Graz 1913/14. — M. BAUER, Edelsteinkunde 1909. 2. Aufl.; Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie **1908**, Nr. 6; *Chem.-Ztg.* **1909**, Nr. 114. — R. BRAUNS, Aus der Natur, VI, 481, 535; Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie **1909**, 673; Handwörterbuch der Naturwissenschaften, Jena, Gustav Fischer, Bd. 8; Fortschritte der Mineralogie, Krystallographie und Petrographie **1**, 129 [1911]. — C. DOELTER, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch., Berlin **1908**, I, 819, 1275, 1297; ebenda **1911**, I, 73; Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie **1911**, 753; Das Radium und die Farben. Dresden 1912. — L. DOERMER, *Ztschr. angew. Chem.* **1912**. — E. FRÉMY, Synthèse du rubis. Paris 1891. — C. W. C. FUCHS, Die künstlich dargestellten Mineralien. Harlem 1872. — GROSSMANN und NEUBURGER, Die synthetischen Edelsteine nach JACQUES BOYER, La synthèse des Pierres précieuses. Berlin 1928. — H. HAUCH, Prometheus **25**, 417 [1914]. — B. JEŽEK, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie, Paläontologie, **1911**, I, 344. — KLUGE, Handbuch der Edelsteinkunde. Leipzig 1860. — F. KRAUSS, Synthetische Edelsteine. Berlin 1929. — A. v. LOEHR, Tschermaks petrographisch-mineralogische Mitteilungen, XXI, 118. — H. MICHEL, Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie **1914**, 135; derselbe, Die künstlichen Edelsteine. 2. Aufl., Leipzig 1926; derselbe, Nachahmungen und Verfälschungen der Edelsteine und

Perlen und ihre Erkennung. Graz 1926. – A. MIETHE, Deutsche Goldschmiedezeitung **1908**, H. 1; Prometheus **23**, 450 [1912]. – MOROZEWICZ, Tschermaks petrographisch-mineralogische Mitteilungen, XVIII, 62 [1903]. – MOSES, *Amer. Journ. Science (Silliman)* **30**, 393 [1910]. – L. PARIS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **147**, 933 [1908]. – RAU, Edelsteinkunde. Leipzig 1923. – G. RIEDEL, Fachzeitung der Wiener Juweliere, Gold und Silberschmiede **6**, H. 1 u. 5 [1914]. – F. ROTHE und E. WILD, Die Goldschmiedekunst **1913**, 379 ff. – A. VERNEUIL, *Ann. Chim.* [3] **3**, 20 [1904]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **147**, 1059; **150**, 185; **151**, 131. *L. Doermer.*

Edinol s. Photographie unter Entwickler.

Egalisierungsfarbstoffe s. Färberei.

Egalonfarbstoffe (*I. G.*) sind Egalisierungsfarbstoffe zum Streichen oder Spritzen von fleckigem farbigen Leder, nach *D. R. P.* 382 505. Pigmentfarbstoffe in Celluloseesterlösung (z. B. Cellulosenitrat in Amylacetat u. a.).

Die Anwendung beschreiben Rundschreiben S 503/24 und S 515/25 von *t. Meer.* Im Handel sind Egalon-braun R 85237 II, -gelb G/85178 II, -lackschwarz B/85133, -rot 3 B/85131 II, -schwarz S/85152 II und -weiß/85180 II, ferner Egalonglanz zur Glanzerzeugung und Egalonverdünnung zum Einstellen der aufzutragenden Farbstoffe. *Ristenpart.*

Ehrhardts Bronze ist keine Bronze (Bd. **II**, 700), sondern eine Legierung mit Zink als Hauptbestandteil (s. Zinklegierungen); sie enthält außer Zink rund 11% Kupfer und 2–3% Aluminium und dient als billiges Lagermetall sowie zur Herstellung von Zinkgußgegenständen. *E. H. Schulz.*

Eikonogen s. Photographie unter Entwickler.

Eindampfen s. Abdampfen (Bd. **I**, 1).

Einheitsmetall ist das in Deutschland für Güterwagenachslager verwendete Lagermetall; es besteht aus 78–82% Blei, 3–7% Zinn und 15% Antimon (s. Lagermetalle). *E. H. Schulz.*

Eis s. Kälteerzeugung.

Eisen, *Fe*, Atomgewicht 55,84, ist ein bläulich weißes Metall von ausgeprägtem Metallglanz, *Schmelzp.* 1528^0 (BURGESS und WALTENBERG, *Ztschr. anorgan. Chem.* **82**, 361 [1913]; RUER und FICK, *Fer.* **11**, 39 [1913]), *Kp* etwa 2450^0 bei 30 *mm Hg* (GREENWOOD, *Proceed. Roy. Soc. London* **82**, 396 [1909]; RUFF und BORMANN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **88**, 397 [1914]).

Die Darstellung sehr reinen Eisens gelingt durch Reduktion von reinem Eisenoxyd oder durch Elektrolyse reiner Eisensalzlösungen (s. Elektrolyteisen, S. 296) oder neuerdings aus Eisencarbonyl. Als Ausgangsmaterial für das Verfahren der Wasserstoffreduktion dient am besten Eisenoxalat. Dieses geht beim Erhitzen an der Luft in Oxyd über, das dann durch Glühen im Wasserstoffstrom zu metallischem Eisen reduziert wird.

Ein in neuerer Zeit von der *I. G.* ausgearbeitetes und ausgeübtes Verfahren zur Reineisendarstellung besteht in der Überführung von reduziertem Eisen in Eisenpentacarbonyl durch Überleiten von Kohlenoxyd unter Druck (s. Eisenverbindungen). Das sich verflüchtigende $Fe(CO)_5$ wird durch Abkühlen verflüssigt und dann unter gewöhnlichem Druck und in Gegenwart von reinem Eisen als Katalysator auf etwa 200^0 erhitzt, wobei es wieder in Eisen und Kohlenoxyd zerfällt. Als Verunreinigungen enthält das Carbonyleisen nur Kohlenstoff und Sauerstoff. Durch Nachbehandlung mit Wasserstoff wird der Sauerstoffgehalt beseitigt und der Kohlenstoffgehalt bis auf 0,1% und weniger herabgedrückt. Durch Einschmelzen des Carbonyleisens im Hochfrequenz-Induktionsofen mit Eisenoxyd, das aus Carbonyleisen hergestellt ist, entweicht *CO*, und das so gereinigte Eisen enthält 0,0007–0,00016% *C* und keine nachweisbaren Mengen Sauerstoff (A. MITTASCH, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 832 [1928]).

Das reine Eisen hat sehr günstige magnetische Eigenschaften und findet daher beim Bau von Elektromotoren und Stromwandlern Anwendung. Besonders das Elektrolyteisen ist wegen seines geringen Kohlenstoffgehaltes geeignet als Grund-

material für die Nickeleisenlegierungen mit höchster Anfangspermeabilität, wie diese im Kabelbau und in der Radiotechnik benutzt werden (z. B. Permalloy). In untergeordnetem Maße braucht man die elektrolytische Abscheidung des Eisens beim Verstählen kupferner Galvanos (s. Galvanostegie).

Das reine Eisen teilt mit einer Reihe von Elementen, z. B. dem Phosphor, Schwefel, Zinn, die Eigentümlichkeit, daß es im festen Zustande in verschiedenen Zustandsformen (allotropen Modifikationen) bestehen kann. Der Übergang von einer Form in die andere erfolgt bei bestimmten Temperaturen unter Wärmeerscheinungen, deren Vorhandensein durch Abkühlungs- und Erhitzungskurven nachgewiesen werden kann. In Abb. 94 ist eine Abkühlungskurve (*a b c r s d e f g h*) und eine Erhitzungskurve (*i k l m n t u o p q*) von reinem Eisen wiedergegeben. Erstere zeigt Haltepunkte bei 1528°, 1401°, 898° und 768°, letztere solche bei 768°, 909°, 1401° und 1528°. Die Temperatur 1528° entspricht der Schmelztemperatur, die übrigen stellen Umwandlungstemperaturen des Eisens dar. Man unterscheidet dementsprechend folgende Zustände des Eisens (nach Osmond, Transformations, Paris 1887; Ruer und Klesper, *Fer.* **11**, 257 [1913]; Burgess und Crowe, Scient. Pap. B. of Steel Nr. 213 [1913]):

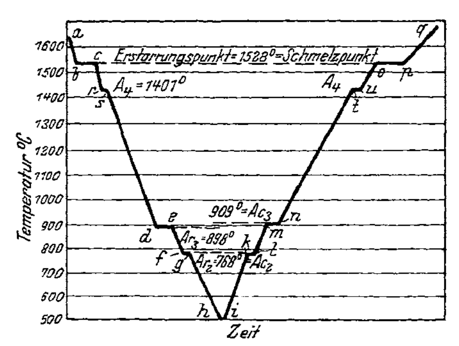


Abb. 94. Abkühlungs- und Erhitzungskurve des reinen Eisens.

1. α-Eisen unterhalb 768°;
2. β-Eisen von 768° bis 898°;
3. γ-Eisen von 898° bis 1401°;
4. δ-Eisen „ 1401° „ 1528°.

Die Temperaturen, bei denen das Eisen aus einem Zustande in den anderen übergeht, tragen folgende Bezeichnungen:

Während der Abkühlung entspricht:				Während der Erhitzung entspricht:			
Ar_4 der Umwandlung	δ → γ	bei	1401°	Ac_2 der Umwandlung	α → β	bei	768°
Ar_3 „ „	γ → β	„	898°	Ac_3 „ „	β → γ	„	909°
Ar_2			768°	Ac_4 „ „	γ → δ	„	1401°.

Die β → γ-Umwandlung erfolgt während der Erhitzung bei höherer Temperatur als während der Abkühlung. Dieser Temperaturunterschied (Hysteresis) wächst mit der Geschwindigkeit der Temperaturveränderung.

Nach röntgenographischen Untersuchungen haben α-, β- und δ-Eisen dasselbe kubisch innenzentrierte Gitter. Die α → β-Umwandlung ist also keine allotrope Umwandlung. Der Übergang von α- in β-Eisen ist durch den Verlust der Magnetisierbarkeit gekennzeichnet und von einem thermischen Effekt begleitet. Er läßt sich in einfacher Weise bestimmen, indem man die Temperatur beobachtet, bei der eine Magnetnadel von einem abkühlenden Eisenkörper abgelenkt wird. γ- und δ-Eisen sind ebenfalls unmagnetisierbar.

Gefüge. Wohlausgebildete Eisenkrystalle kommen nur ausnahmsweise in den Schwindungshohlräumen großer Gußstücke vor. Künstlich lassen sich Eiseneinkrystalle, wie folgt, gewinnen.

1. Durch gleichmäßige Deformation eines Bleches oder Stabes und nachfolgendes rekrystallisierendes Glühen. Einige Krystallindividuen wachsen dann auf Kosten der anderen zu größeren Einzelkrystallen.

2. Lange Einkrystallfäden entstehen, wenn man einen als Krystallisationskeim wirkenden Krystallstab mit bestimmter Geschwindigkeit aus der Eisenschmelze zieht (Czochralski, *Ztschr. physikal. Chem.* **1917**, 219).

3. Einkrystalle größeren Ausmaßes bilden sich, wenn die einseitige Abkühlung einer Schmelze so geleitet wird, daß nur wenige Krystallkeime entstehen und in die Schmelze hineinwachsen können.

Zur Untersuchung des Gefüges eines Metallstücks wird ein ebener Schnitt hergestellt, sorgfältig poliert und leicht geätzt, wodurch die Trennungslinien zwischen den einzelnen Gefügebestandteilen sichtbar gemacht werden. Ein auf diese Weise

behandeltes Stück reinen Eisens zeigt meist den in Abb. 95 dargestellten Aufbau, ein Aggregat unregelmäßig geformter Körner, deren Begrenzungsflächen infolge gegenseitiger Behinderung beim Wachstum nicht den freien Krystallflächen entsprechen. Der Nachweis des krystallinischen Aufbaues der Einzelkörner gelingt am besten dadurch, daß man, etwa durch einen leichten Schlag oder durch Zusammenpressen im Schraubstock, eine geringe Formänderung bewirkt. Es erscheinen dann auf den Kornflächen regelmäßige Streifungen, die mit Translations- und Zwillingsstreifungen deformierter Krystalle übereinstimmen. Die metallographische Bezeichnung des reinen Eisens als Gefügebestandteil ist Ferrit (OSMOND, Mikrographische Analyse. Deutsch bei W. Knapp, Halle 1906).

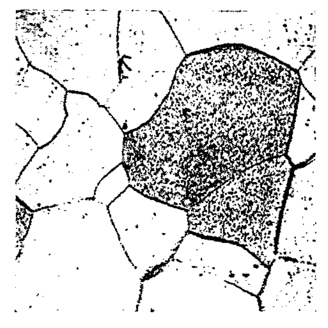


Abb. 95. Gefüge von reinem Eisen (Ferrit).

Spez. Gew. 7,88 (LEVIN und DORNHECKER, *Fer.* **10**, 214 [1911]), Elastizitätsmodul 20000 bis 22000 *kg/mm²*. Spez. elektrischer Widerstand bei 20° 0,099 *Ohm/mm²/m* (E. GUMLICH, Wiss. Abh. der Phys. Techn. Reichsanstalt 4, 271 [1918]).

Magnetische Eigenschaften: Elektrolyteisen geglüht, Koerzitivkraft 0,15, Maximalpermeabilität 4800, Sättigung $4\pi J_\infty = 21620$ (GUMLICH).

Thermische Eigenschaften: Die spezifische Wärme s steigt von 0,10545 bei 0° mit der Temperatur zunächst linear bis 725° nach der Gleichung: $s = 56{,}84 \cdot 10^{-6} t + 0{,}1045$. Bei 725° erreicht sie den Wert 0,1467, steigt dann rasch auf 0,1571 bei 785° und bleibt dann praktisch unverändert bis 919°. Hier findet ein Sprung von 0,1574 auf 0,1647 statt; es folgt ein Sinken auf 0,1578 bei 1404°, ein abermaliger Sprung auf 0,1592°, langsames Ansteigen bis 0,1637 beim *Schmelzp.* 1528°.

Die Umwandlungswärmen und Schmelzwärme des Eisens weisen folgende Werte auf:

$A_2 = 6{,}56$ *Cal./g*; $A_3 = 6{,}67$ *Cal./g*; $A_4 = 1{,}94$ *Cal./g*; Schmelzwärme = 49,35 (WÜST, MEUTHEN u. DURRER, *Stahl u. Eisen* 38, 777 [1918]).

Im geschmolzenen Zustande ändert das Eisen seine spezifische Wärme wenig. In dem Bereich von 1528—1600° beträgt sie durchschnittlich 0,1950 *Cal./g* (DURRER, Diss. Aachen 1915).

Linearer Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 100°: 0,000011 (LE CHATELIER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **129**, 331 [1899]). Wärmeleitfähigkeit bei 18°: 0,17 *Cal./cm sec Grad* (GRÜNEISEN, *Ann. Physik* [4] **3**, 43 [1909]). Fließgrenze: 18 *kg/mm²*. Zugfestigkeit: 28 *kg/mm²*. Bruchdehnung: 35%. Härte (nach BRINELL): 80.

Das gewerbliche Eisen ist kein chemisch reines Metall, sondern stellt Legierungen des Eisens mit anderen Elementen dar, die zum Teil absichtlich zugefügt, zum Teil während der Herstellung vom Eisen als unwillkommene Verunreinigung aufgenommen werden und die physikalischen Eigenschaften des Eisens tiefgreifend beeinflussen. Regelmäßige Begleiter des Eisens sind Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Phosphor, Schwefel, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff. Namentlich das technisch hergestellte Roheisen ist reich an derartigen Nebenbestandteilen, denen es seinen spröden Charakter und leichte Gießbarkeit verdankt; erst durch einen nachträglichen Reinigungsprozeß werden diese bis zu einem gewissen Grade beseitigt, wodurch das schmiedbare Eisen gewonnen wird. Selbst die reinsten gewerblichen Eisensorten pflegen von diesen Körpern insgesamt mindestens 0,15% zu enthalten.

Ein Flußeisen von besonders hoher Reinheit ist das ARMCO-Eisen, das ähnlich wie gewöhnliches Flußeisen im SIEMENS-MARTIN-Ofen, jedoch durch Raffination unter hochbasischer Schlacke und bei sehr hoher Temperatur hergestellt wird. Eine typische Analyse von ARMCO-Eisen ist: 0,013% *C*; 0,017% *Mn*; Spuren *Si*; 0,005% *P*; 0,025% *S*. ARMCO-Eisen zeichnet sich durch hohe Duktilität und gute Beständigkeit gegen korrodierende Einflüsse aus und findet zur Herstellung von Blech, Draht u. s. w. Verwendung (*A. P.* 940784, 940785; KENYON, Trans. Am. Soc. St. Tr. **8**, 240 [1928]).

Gewöhnliches Eisen rostet schnell an feuchter Luft zu Eisenhydroxyd (s. Rostschutz); beim Glühen an der Luft bedeckt es sich mit einer leicht abblätternden Schicht von Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 (Hammerschlag, Glühspan, Walzsinter). Im Sauerstoff verbrennt es mit hellem Lichte. Bei Rotglut setzt sich Eisen mit Wasser zu Eisenoxyduloxyd und Wasserstoff um. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure

löst sich technisches Eisen zu den entsprechenden Oxydulsalzen. Der gleichzeitig entwickelte Wasserstoff enthält Kohlenwasserstoffe, die ihm einen unangenehmen Geruch verleihen: $2\,Fe_3C + 12\,HCl = 6\,FeCl_2 + C_2H_2 + 5\,H_2$. Kalte verdünnte Salpetersäure löst Eisen zu Ferronitrat unter Bildung von Ammoniumnitrat, warme zu Ferrinitrat unter Entbindung von Stickoxyd. Taucht man hingegen das Metall in *konz.* Salpetersäure und spült es dann mit Wasser ab, so ist es „passiv" geworden, d. h. durch Säuren nicht mehr angreifbar. Die Ursache dieser eigentümlichen Erscheinung ist noch nicht aufgeklärt. Im Chlorstrom geht Eisen beim Erwärmen in Eisenchlorür bzw. -chlorid über. Auch Brom und Jod sowie Schwefel verbinden sich direkt mit dem Metall. Aus Kupfersulfatlösung scheidet es sofort Kupfer ab. Beim Schmelzen von Eisenfeile mit Salpeter oder bei der Behandlung von Eisenhydroxyd mit Chlor und Kalilauge entsteht Kaliumferrat, K_2FeO_4, das in dunkelroten Prismen auskrystallisiert und sich leicht zersetzt.

I. Einfluß der wichtigsten Legierungsbestandteile auf das Eisen[1].

1. Eisen und Kohlenstoff.

Zustandsdiagramm (Abb. 96, nach ROBERTS-AUSTEN, Proc. Inst. Mech. Eng. **1897**, 31; ROOZEBOOM, *Ztschr. physikal. Chem.* **34**, 437 [1900]; RUER und F. GOERENS, *Fer.* **14**, 161 [1916]) und andere Erstarrungsvorgänge. Oberhalb der Linie ABC befinden sich die Legierungen im geschmolzenen Zustande. Die Temperaturen, bei denen die Erstarrung beginnt, werden durch den Linienzug $AbBC$, das Ende der Erstarrung durch die Linie $AefE$ und die eutektische Horizontale ED angegeben. Der eutektische Punkt B liegt bei 4,2 % C und 1146°, der Punkt E bei 1,7 % C und 1146°. Irgend eine Eisen-Kohlenstoff-Legierung mit weniger als 1,7 % C erstarrt, wie folgt: sobald die Temperatur der abkühlenden Schmelze die Linie AB erreicht, scheiden sich aus der Schmelze Mischkrystalle aus, deren Kohlenstoffgehalt durch die dieser Temperatur entsprechende Abszisse der Linie AE gegeben wird. Der Kohlenstoffgehalt der aus einer Schmelze ausscheidenden Krystalle ist also immer geringer als derjenige der Schmelze. Meist beträgt er weniger als die Hälfte. Durch die Abscheidung dieser kohlenstoffärmeren Mischkrystalle wird die flüssige Mutterlauge reicher an Kohlenstoff, und ihre Zusammensetzung verschiebt sich im Diagramm nach rechts. Mit sinkender Temperatur wächst die Menge der Krystalle, diejenige der Mutterlauge nimmt ab; die letzten Reste erstarren bei einer Temperatur, welche man findet, indem man den Schnittpunkt von AE mit der Ordinate des Kohlenstoffgehalts der betrachteten Legierung bestimmt. Die ursprünglich abgeschiedenen kohlenstoffärmeren Mischkrystalle gleichen während der Abkühlung ihre Zusammensetzung mit den nachfolgenden kohlenstoffreicheren aus, und die Masse besteht nach beendigter Erstarrung aus einheitlichen Mischkrystallen von der gleichen Zusammensetzung wie die ursprüngliche Schmelze. Diejenigen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, deren Kohlenstoffgehalt zwischen 1,7 % und 4,2 % liegt, beginnen zunächst Mischkrystalle von der Zusammensetzung fE abzuscheiden, während der bei 1146° noch flüssige Rest von

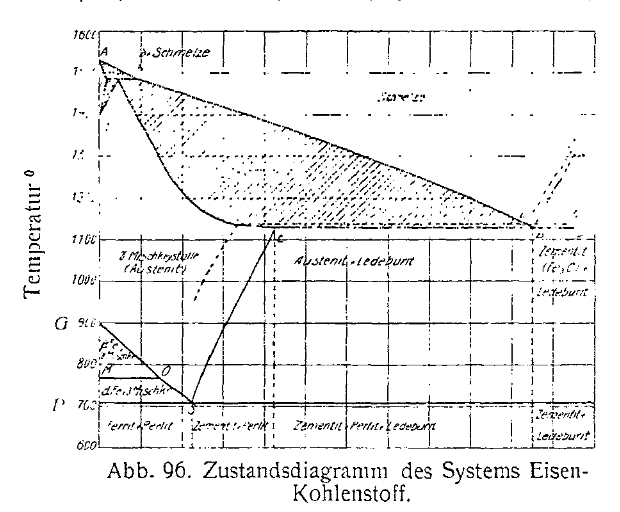


Abb. 96. Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Kohlenstoff.

[1] Nach P. GOERENS, Einführung in die Metallographie, 5. Aufl., Halle 1926, woraus auch alle Abbildungen von Gefügebestandteilen entnommen sind.

Mutterlauge zu Eutektikum mit 4,2% *C* erstarrt. Bei den Legierungen mit mehr als 4,2% *C* scheiden sich aus der flüssigen Schmelze zunächst Eisencarbidkrystalle, Fe_3C, ab; der Rest erstarrt zu Eutektikum *B*.

Die metallographischen Bezeichnungen für die aus dem Erstarrungsvorgang entstehenden Gefügebestandteile sind: Austenit für die Mischkrystalle von γ-Eisen und Eisencarbid, Zementit für das Eisencarbid Fe_3C und Ledeburit für das Eutektikum *B* (4,2% *C*), bestehend aus einem Gemenge von Austenit- und Zementitkryställchen. Erstarrungsstrukturen sind in den Abb. 97, 98 und 99 wiedergegeben.

Findet genügend langsame Abkühlung während des Erstarrungsvorgangs statt, so zerlegt sich das freie Eisencarbid nach der Gleichung: $Fe_3C = 3\,Fe + C$. Der bei diesem Vorgang frei werdende Kohlenstoff krystallisiert zu hexagonalen Plättchen und heißt Graphit. Ist dieser das Produkt der Zersetzung des nach *BC* abgeschiedenen Zementits, so bezeichnet man ihn als Garschaumgraphit oder

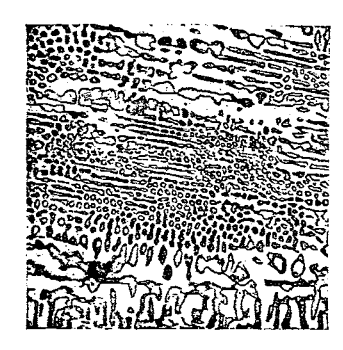


Abb. 97. Eutektische Eisen-Kohlenstoff-Legierung mit 4,2% *C*. Ledeburit, ein inniges Gemenge von Zementit (hell) und Austenit (dunkel).

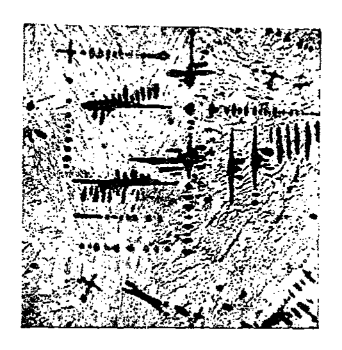


Abb. 98. Untereutektische Eisen-Kohlenstoff-Legierung mit 3,9% *C*. Dunkle, tannenbaumförmige Mischkrystalle (Austenit) + Ledeburit.

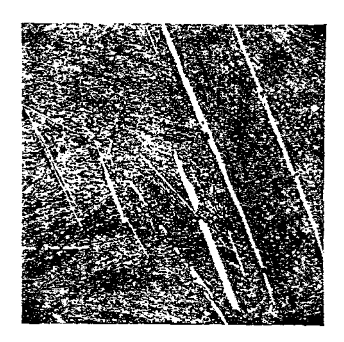


Abb. 99. Übereutektische Eisen-Kohlenstoff-Legierung mit 4,7% *C*. Helle Eisencarbidkrystalle (Zementit = Fe_3C) — Ledeburit.

kurz Garschaum im Gegensatz zu dem nach *ED* abgeschiedenen eutektischen Graphit. Abb. 100 zeigt die beiden Graphitarten nebeneinander. Der Garschaum unterscheidet sich durch bedeutend gröbere Ausbildung von dem feineren eutektischen Graphit.

Das Auftreten von Ledeburit oder von Graphiteutektikum beseitigt die Schmiedbarkeit, welche die ledeburit- und graphitfreien Eisen-Kohlenstoff-Legierungen in hohem Maße besitzen. Der Kohlenstoffgehalt von 1,7% kann daher als Grenze zwischen dem schmiedbaren Eisen und dem Roheisen angenommen werden. Letzteres bezeichnet man als weiß oder grau, je nachdem Ledeburit oder Graphit vorhanden ist.

Umwandlungen: δ- und γ-Eisen vermögen Kohlenstoff in weit höherem Betrage in fester Lösung zu halten als β- und α-Eisen. Nach neueren Untersuchungen beträgt die Löslichkeit von Kohlenstoff im α-Eisen bei 700° 0,03—0,04% *C* und sinkt auf etwa 0,008% *C* bei Zimmertemperatur (TAMURA, Journ. Iron Steel Inst. **115**, 747 [1927]; W. KÖSTER, Arch. Eisenhüttenwes. **2**, 194 [1928]). Die Umwandlung von δ-Mischkrystallen in γ-Mischkrystalle erfolgt oberhalb 1401° nach den Linien *ed* und *fd* (Abb. 96); dabei geht das kubisch raumzentrierte Gitter des δ-Eisens in das kubisch flächenzentrierte Gitter des γ-Eisens über. Innerhalb des Zustandsfeldes *dfESOG* bestehen die Eisen-Kohlenstoff-Legierungen aus einer homogenen festen Lösung von Eisencarbid in γ-Eisen. Bei Kohlenstoffgehalten unter 0,9% *C* scheiden die γ-Mischkrystalle bei den durch die Linie *GOS* angegebenen Temperaturen

β- bzw. α-Eisen aus und reichern sich an Eisencarbid an, bis die Zusammensetzung des Punktes *S* (0,9% *C*; 710⁰) erreicht ist. Hier wandelt sich der Rest der festen Lösung in ein feines eutektoides Gemenge von Ferrit und Zementit, den sog. Perlit, um. γ-Mischkrystalle mit mehr als 0,9% *C* scheiden nach Maßgabe der Linie *SE* freies Eisencarbid (Zementit) aus, bis ihr Kohlenstoffgehalt ebenfalls dem Punkte *S* entspricht. Der Haltepunkt der Perlitumwandlung hat folgende Lage:

Ar_1 bei 710° bei der Abkühlung; Ac_1 bei 740° bei der Erhitzung.

Die Gleichgewichtstemperatur ist zu 721° bestimmt (RUER und F. GOERENS, *Fer.* **14**, 161 [1926]).

Die Linie *MO* gibt die obere Grenze der Magnetisierbarkeit des α-Eisens an und hat nicht als Gleichgewichtslinie im Sinne einer allotropen Umwandlung zu gelten, da β- und α-Eisen krystallographisch identisch sind. Die Linie *GOS* weist daher nach neueren Untersuchungen bei dem Punkte *O* keinen Knick auf (MAURER, Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch. **1**, 39 [1920]).

Unter gewissen Umständen (langes Erhitzen, Legierungszusätze) kann in dem Temperaturbereich zwischen 710° und 1146° der Zementit eine Zerlegung erfahren.

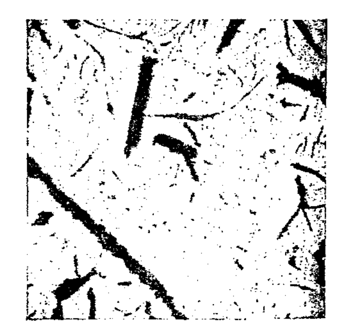


Abb. 100. Übereutektische Eisen-Kohlenstoff-Legierung mit 7,5% *C*. Garschaumgraphit + Graphiteutektikum.

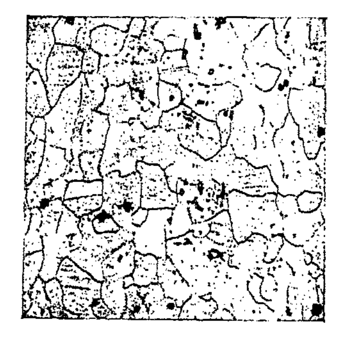


Abb. 101. Ferrit.



Abb. 102. Ferrit (hell) + Perlit (lamellare Form).

Der in diesem Falle abgeschiedene Kohlenstoff pflegt die Form unregelmäßiger Pünktchen und Knötchen anzunehmen und wird Temperkohle genannt. Die Gleichgewichtslinien für den Fall, daß der freie Zementit zerlegt worden ist, sind in Abb. 96 gestrichelt eingetragen.

Gefüge. Das Gefüge der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen ergibt sich aus dem vorhergehenden, wie folgt:

$C = 0 - 0{,}9\%$: Ferrit mit wachsenden Mengen Perlit.
$C = 0{,}9\%$: Perlit.
$C = 0{,}9 - 1{,}7\%$: Perlit + Zementit.
C über 1,7%: Perlit + Zementit, letzterer zum Teil als Ledeburit.

Bezeichnende Gefügebilder sind in den Abb. 101, 102, 103 und 104 wiedergegeben.

Die bisherigen Ausführungen über die Umwandlungen und den Gefügeaufbau der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen gelten für den Fall, daß die Abkühlung der Legierungen genügend langsam vor sich geht, um das Zustandekommen der Umwandlungen zu ermöglichen. Durch hinreichend rasche Abkühlung von Temperaturen oberhalb der Umwandlungslinien *GOSE* lassen sich die Umwandlungen mehr oder weniger vollständig unterdrücken. In dieser Unterdrückung der Umwandlungsvorgänge ist das Wesen der Stahlhärtung begründet. Die feste Lösung bleibt teilweise unverändert bestehen, teils beginnt die Umwandlung unter Bildung von Gefügebestandteilen, die als Zwischenstufen zwischen der unveränderten festen Lösung, dem Austenit, einerseits und dem mechanischen Gemenge von Ferrit und Zementit andererseits betrachtet werden können.

Reiner Austenit, also die vollständig unterkühlte, unveränderte, feste Lösung von Fe_3C in γ-Eisen, ist bei reinen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen auch bei noch so rascher Abkühlung nicht zu erzielen. Bei sehr rascher Abkühlung entsteht meist Martensit (Abb. 105) oder bei übereutektoiden Eisen-Kohlenstoff-Legierungen (0,9 bis 1,7% *C*) ein Gemisch von Martensit und Austenit (Abb. 106). Weniger rasche Abkühlung ergibt Troostit oder Sorbit. Austenit ist verhältnismäßig weich, nicht

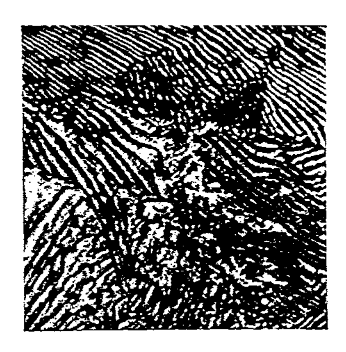


Abb. 103. Perlit. Eutektoid mit 0,9% *C*. Mechanisches Gemenge aus Zementit- und Ferritlamellen.

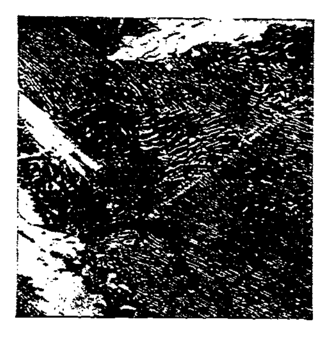


Abb. 104. Perlit + Zementit.

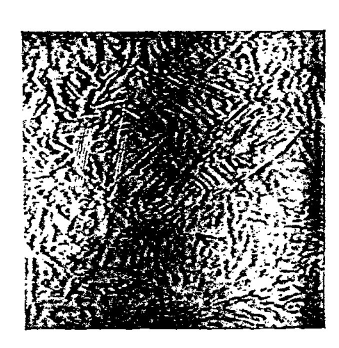


Abb. 105. Martensit.

magnetisierbar und besitzt eine sehr niedrige Elastizitätsgrenze. Martensit ist außerordentlich hart (glashart) und erscheint unter dem Mikroskop als eine Anhäufung von Nadeln, die sich in Dreieckform kreuzen. Troostit und Sorbit sind weicher und werden von Ätzmitteln so rasch angegriffen, daß sie sofort dunkel gefärbt werden (Abb. 107). Genauere Untersuchungen über die Eigenschaften dieser Gefügebestandteile s. MAURER, *Metallurgie* **6**, 33 [1909]; HEYN, Theorie der Eisen-Kohlenstoff-



Abb. 106. Austenit? (hell). Übergangsstruktur (dunkel), letztere häufig als Martensit bezeichnet.



Abb. 107. Eisen-Kohlenstoff-Legierung mit 3,6% *C*, abgeschreckt. Weiße Felder: Zementit; schwarze Knoten: Troostit; Grundmasse: Austenit-Martensit-Gemisch.

Legierungen, Berlin 1924; BENEDICKS *Ztschr. physikal. Chem.* **52**, 733 [1905]; HANEMANN, *Stahl u. Eisen* **43**, 880 [1923]; KURBATOFF, *Rev. Metallurgie* **2**, 169 [1905].

Der durch Abschrecken gewonnene Martensit läßt sich durch Anlassen (Wiedererhitzen auf eine unterhalb 710° gelegene Temperatur) allmählich in Troostit bzw. Perlit umwandeln, wodurch er gleichzeitig seine Glashärte verliert. Der durch diese Wärmebehandlung entstehende Perlit erscheint dann nicht lamellar, sondern in körniger Form.

2. Eisen und Silicium.

Zustandsdiagramm (Abb. 108 von KÖRBER, *Ztschr. Elektrochem.* **32**, 371 [1926], zusammengestellt nach den Angaben des Schrifttums). Der Beginn der Erstarrung wird durch den Linienzug *ABCDEF* angegeben, das Ende der Erstarrung durch die Linien *AJKLDEM*. Auf Grund der vielfachen, auch röntgenographischen Untersuchungen (vgl. PHRAGMÉN, Jernk. Ann. **1923**, 121, und *Stahl u. Eisen* **45**, 299 [1925]) des Systems Eisen-Silicium dürften folgende 3 Silicide als sicher nachgewiesen gelten: Fe_3Si_2; $FeSi$; $FeSi_2$. Nach MURAKAMI (Sc. Reports Tohoku Univ. **10**, 79 [1921]) bildet sich Fe_3Si_2 (*O*) durch peritektische Umsetzung bei 1020—1050° aus *FeSi* (*P*) und (β, δ)-Mischkrystall (*N*). *FeSi* zeigt ein offenes, $FeSi_2$ vermutlich ein verdecktes Maximum. Die Eisen-Silicium-Legierungen zeigen ein abgeschlossenes γ-Gebiet (OBERHOFFER, *Stahl u. Eisen* **24**, 979 [1924]), das nach WEVER und GIANI, (Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. f. Eisenforsch. **7**, 59 [1925]) bis etwa 1,7% *Si* reicht.

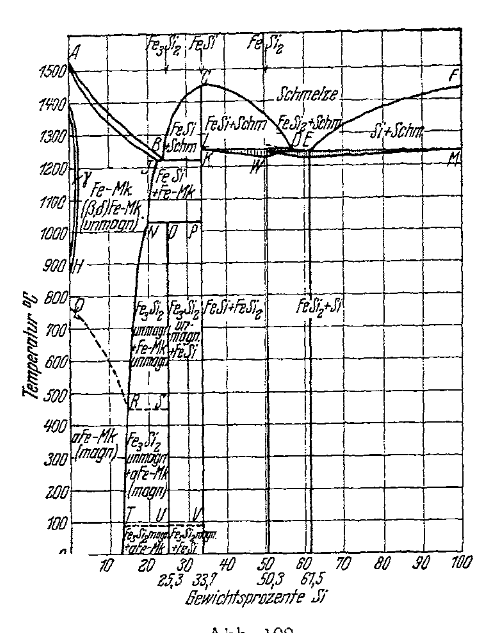


Abb. 108.
Zustandsdiagramm Eisen-Silicium.

Einfluß des Siliciums auf das System Eisen-Kohlenstoff. Das ternäre System Eisen-Silicium-Kohlenstoff ist nicht vollständig bekannt. Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen von WÜST und PETERSEN (*Metallurgie* **3**, 811 [1906]), GONTERMANN (*Ztschr. anorgan. Chem.* **59**, 373 [1908]), SCHOLS (*Metallurgie* **7**, 644 [1910]) und HONDA und MURAKAMI (Sc. Reports Tohoku Univ. **12**, 257 [1924]) ist folgender Einfluß des Siliciums auf das Eisen-Kohlenstoff-System festgestellt:

A_3-Umwandlung: Temperatur steigt;
A_2- „ „ fällt;
Perlitpunkt: „ steigt; C-Gehalt wird erniedrigt;
Ledeburitpunkt: „ „ „ „
Sättigungsgrenze des γ-Mischkrystalls: „ „ „

Von besonderer Bedeutung für die Gießereitechnik ist der Einfluß des Siliciums auf die Zerlegung des Eisencarbids. Mit steigendem Siliciumgehalt erhöht sich die Neigung des Eisencarbids, sich unter Bildung von Garschaum, Graphit oder Temperkohle zu zerlegen. Durch geeignete Regelung des Siliciumgehalts ist es möglich, den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Graphitbildung auszugleichen

3. Eisen und Phosphor.

Zustandsdiagramm bis etwa 30% *P* (Abb. 109 nach HAUGHTON, Journ. Iron. Steel Inst. Mai **1927**; s. *Stahl u. Eisen* **47**, 1461 [1927]). Eisen und Phosphor gehen die Verbindungen Fe_3P und Fe_2P miteinander ein. Erstere bildet mit dem Eisen feste Lösungen bis zu etwa 2,8% *P* (1,7% *P* nach STEAD, Journ. Iron Steel Inst. **58**, 60 [1900], SAKLATWALLA, ebenda **78**, 92 [1908] und GERCKE, *Metallurgie* **5**, [1908]). Die Verbindung Fe_3P zeigt ein verdecktes, die Verbindung Fe_2P ein offenes Maximum. Übereinstimmend mit ESSER und OBERHOFFER (Ber. Werkstoffausschuß V. d. Eisenh. Nr. **69** [1925]) findet HAUGHTON, daß A_4 mit steigendem *P*-Gehalt sinkt, während A_3 steigt, so daß sich ein geschlossenes γ-Feld ergibt. A_2 nimmt bis etwa 1% *P* von 780° auf 745° ab, bleibt jedoch dann konstant. Oberhalb 1% *P* zeigt sich bei 420° eine weitere magnetische Umwandlung, die nach HAUGHTON der Verbindung Fe_3P zukommt.

Einfluß des Phosphors auf das System Eisen-Kohlenstoff. Die Löslichkeit des Kohlenstoffs im flüssigen Eisen wird durch Phosphorzusatz vermindert, u. zw. von 4,2% auf 0,3% bei 15,5% *P* (WÜST, *Metallurgie* 5, 73 [1908]; FETTWEISS, ebenda 3, 60 [1906]). Infolge der geringen Löslichkeit des Eisenphosphids im Austenit und Zementit scheidet es sich gleichzeitig mit diesen in Form eines bei 950° erstarrenden, ternären Eutektikums ab, dessen Zusammensetzung folgende ist: $C = 1{,}96\%$, $P = 6{,}89\%$, $Fe = 91{,}15\%$ (STEAD; WÜST; GOERENS und DOBBELSTEIN, *Metallurgie* 5, 561 [1908]); seine Erstarrung geht unter Volumenvermehrung vor sich.

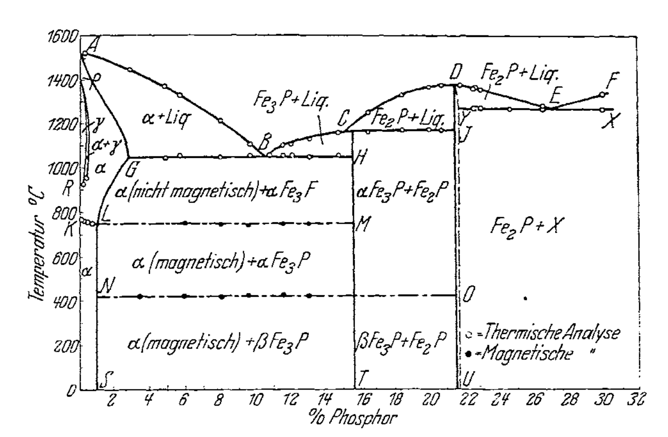


Abb. 109. Zustandsdiagramm Eisen-Phosphor.

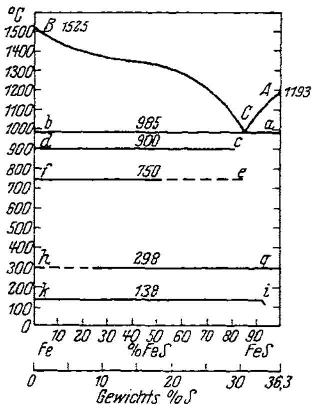


Abb. 110. Zustandsdiagramm Eisen-Schwefel.

4. Eisen und Schwefel.

Zustandsdiagramm bis 36,3% *S* (Abb. 110 nach LOEBE und BECKER, *Ztschr. anorgan. Chem.* 77, 301 [1912]). Eisen und Schwefel bilden miteinander eine Verbindung von der Formel *FeS*, die in flüssigem Eisen vollkommen löslich ist. Die Kurve der beginnenden Erstarrung besteht aus 2 Ästen *A C* und *C B*, die sich im eutektischen Punkte *C* (985°, 84,6% $FeS = 30{,}8\%$ *S*) schneiden. Im festen Zustande besteht keine Löslichkeit zwischen Eisen und Schwefeleisen; demnach reicht die eutektische Horizontale bis zur Ordinate. Die Lage der A_2- und A_3-Umwandlungspunkte des Eisens wird durch Schwefel nicht beeinflußt. Eisensulfid zeigt Umwandlungen bei etwa 300° und 138°.

Gefüge: $S = 0 - 30{,}8\%$: *Fe* + Eutektikum.
$S = 30{,}8\%$: Eutektikum.
$S = 30{,}8 - 36{,}3\%$: *FeS* + Eutektikum;
$S = 36{,}3\%$: *FeS*.

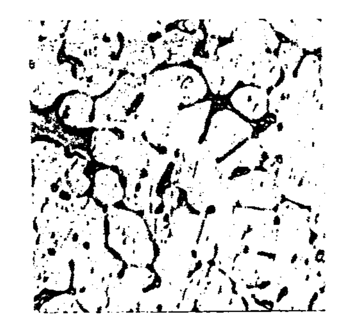


Abb. 111. Eisen-Schwefel-Legierung mit 0,75% *S*. Die dunklen Adern entsprechen dem Eutektikum *Fe—FeS* mit 30,8% *S* (84,6% *FeS*).

In Abb. 111 ist ein Gefügebild wiedergegeben, entsprechend einer Legierung mit 0,75% *S*. Hiernach kommt das Schwefeleisen in Form rundlicher Knötchen sowie von Zellen und Adern vor. Es unterscheidet sich durch seine gelbliche Farbe von der metallischen Umgebung. BENEDICKS und LÖFQUIST (Congrès int. pour l'essai des mat. 1, 265 [1927]. Im Haag 1918, M. Nijhoff) geben ein nach der Schwefelseite vervollständigtes Diagramm auf Grund der bisher vorliegenden Literaturangaben.

Einfluß des Schwefels auf das System Eisen-Kohlenstoff. Die Löslichkeit des Schwefeleisens in einer geschmolzenen Eisen-Kohlenstoff-Legierung ist nur beschränkt. Fügt man einer mit Kohlenstoff gesättigten, geschmolzenen

Eisenlegierung Schwefeleisen hinzu, so trennt sich die Schmelze in zwei flüssige Schichten, von denen die obere viel Schwefel und wenig Kohle, die untere viel Kohlenstoff und wenig Schwefel enthält. Die Zusammensetzung der beiden Schichten richtet sich je nach der Lage der Schmelze im Dreistoffsystem und nach der Temperatur (vgl. BENEDICKS und LÖFQUIST, a. a. O.). Das Zustandsdiagramm Eisen-Kohlenstoff wird durch den Schwefel nur wenig beeinflußt.

Die Zerlegung des Zementits wird durch die Gegenwart größerer Schwefelmengen behindert. Die Wirkung ist also derjenigen des Siliciums entgegengesetzt, was bei der Wahl der Zusammensetzung eines Roheisens bzw. dem Schwefelgehalt des zum Umschmelzen benutzten Brennstoffes in Betracht gezogen werden muß.

5. Eisen und Mangan.

Zustandsdiagramm (Abb. 112 nach RÜMELIN und FICK, *Fer.* **12**, 41 [1914/15] und ESSER und OBERHOFFER, Ber. Werkstoffausschuß V. d. Eisenh. Nr. 69 [1925]). Mangan bildet mit dem γ-Eisen eine lückenlose Mischkrystallreihe. Die δ → γ-Umwandlung des Eisens erfolgt in gleicher Weise wie im Eisen-Kohlenstoff-Diagramm. A_3 und A_2 werden nach DEJEAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **171**, 791 [1920]) und ESSER und OBERHOFFER (a. a. O.) durch Manganzusatz erniedrigt.

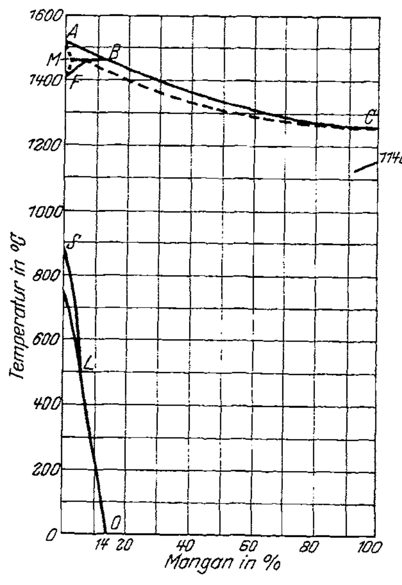


Abb. 112. Zustandsdiagramm Eisen-Mangan.

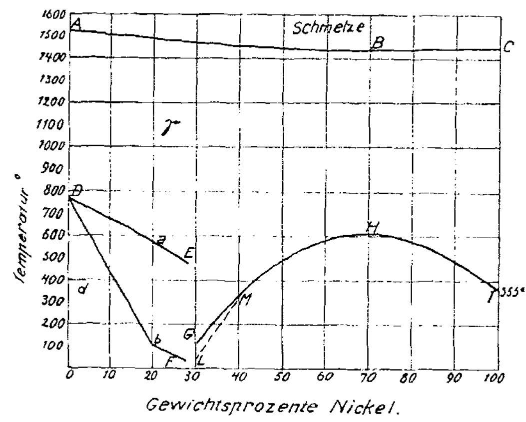


Abb. 113. Zustandsdiagramm Eisen-Nickel.

Einfluß des Mangans auf das System Eisen-Kohlenstoff. Mangan bildet ein Carbid Mn_3C, das mit Mangan Mischkrystalle bildet (STADELER, *Metallurgie* **5**, 260 [1908]). Die Lösungsfähigkeit flüssigen Eisens für Kohlenstoff wird durch Mangan erhöht (WÜST, *Metallurgie* **6**, 3 [1909]). Durch Manganzusatz treten noch folgende Änderungen im Eisen-Kohlenstoff-System auf:

A_3-Umwandlung: Temperatur fällt;
A_2- „ „ „
Perlitpunkt: „ „ C-Gehalt wird erniedrigt;
Ledeburitpunkt: Temperatur und C-Gehalt ändern sich nur wenig;
Sättigungsgrenze des γ-Mischkrystalls: C-Gehalt ändert sich nicht.

(LÜTKE, *Metallurgie* **7**, 268 [1910]; GUMLICH, Wiss. Abh. Phys. Techn. Reichsanst. **1918**, 271; DEJEAN, a. a. O.; SCHAFMEISTER-ZOJA, Arch. Eisenhüttenw. **1**, 505 [1928]).

Zementit wird durch größere Mengen *Mn* (über 0,3%) stabiler, sodaß die Graphit- und Temperkohlebildung erschwert werden. Nach WÜST und MEISSNER (*Fer.* **11**, 97 [1913/14]) wird diese Wirkung des Mangans durch 1,5% *Si* fast aufgehoben, da im Roheisen mit 0,3—2,5% *Mn* und vorstehendem *Si*-Gehalt etwa 80% des Kohlenstoffs als Graphit ausgeschieden sind.

6. Eisen und Nickel.

Zustandsdiagramm (Abb. 113 nach OSMOND; DUMAS, Recherches 1902, Verlag Dunod, Paris; RUER und SCHÜZ, *Metallurgie* **7**, 415 [1910]). Nickel bildet mit dem γ-Eisen eine lückenlose Mischkrystallreihe. Die Linien der beginnenden und beendigten Erstarrung fallen praktisch zusammen. Die δ → γ-Umwandlung des Eisens geht nach HANSON (Journ. Iron Steel Inst. **107**, 301 [1923]) und VOGEL (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **142**, 193 [1925]) ähnlich wie im Eisen-Kohlenstoff-System vor sich, wenn auch die Angaben über Temperatur und Konzentration der Umwandlungskurven stark auseinandergehen. Die Umwandlungen der Eisen-Nickel-Legierungen im festen Zustande sind ziemlich genau bekannt, soweit sie sich auf magnetischem Wege nachweisen lassen (vgl. Literaturzusammenstellung von WÜRSCHMIDT, Krupp. Monatsh. **6**, 182 [1925]).

Bei der Abkühlung tritt der Magnetismus bei den Temperaturen der Kurve *D b F L M H J* auf. Die Kurve hat einen Mindestwert bei 25—28% Nickel und einen Höchstwert bei etwa 70% Nickel. Bei der Erhitzung verschwindet der Magnetismus bei den Temperaturen der Kurve *D E G M H J*. Mit wachsendem *Ni*-Gehalt entfernt sich demnach zunächst die Kurve des auftretenden Magnetismus bei der Abkühlung von derjenigen des verschwindenden Magnetismus bei der Erhitzung; bei Legierungen mit mehr als 30% *Ni*-Gehalt fallen beide Kurven wieder zusammen. Diejenigen Eisen-Nickel-Legierungen (bis etwa 30% *Ni*), die eine große magnetische Hysteresis der magnetischen Umwandlung besitzen, nennt man vielfach irreversible, die Legierungen über 30% *Ni*, die diese magnetische Hysteresis nicht aufweisen, reversible Legierungen.

Über die auf thermischem, dilatometrischem und metallographischem Wege bestimmten Umwandlungspunkte bestehen noch Unklarheiten, fest steht nur, daß A_3 mit steigendem *Ni*-Zusatz sinkt (CHEVENARD, nach OBERHOFFER, Techn. Eisen, Berlin 1925, 114; D. HANSON und H. E. HANSON, Journ. Iron Steel Inst. **52**, 39 [1920]; KASÉ, Sc. Reports Tohoku Univ. **14**, 173 [1925]). Das ternäre System *Fe-Ni-C* ist von KASÉ (a. a. O.) untersucht worden; jedoch dürften die Verhältnisse noch nicht vollständig geklärt sein (*Stahl u. Eisen* **46**, 1796 [1926]). Es sei hier über den Einfluß des Nickels auf das Eisen-Kohlenstoff-System folgendes mitgeteilt:

Ledeburitpunkt: Temperatur steigt, *C*-Gehalt wird erniedrigt;
Perlitpunkt: Temperatur fällt, *C*-Gehalt wird erniedrigt;
Sättigungsgrenze des γ-Mischkrystalls: *C*-Gehalt wird erniedrigt.

Die Zerlegung des Eisencarbids wird durch *Ni*-Zusatz gefördert.

7. Eisen und Chrom.

Zustandsdiagramm (Abb. 114 nach OBERHOFFER und ESSER, *Stahl u. Eisen* **47**, 2021 [1927]). Eisen und Chrom bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Abweichend von dem dargestellten Diagramm geben v. VEGESACK (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **154**, 30 [1926]) für das Minimum der Liquidus- und Soliduskurve 1490° und 28% *Cr* an und MAURER und NIENHAUS (*Stahl u. Eisen* **48**, 996 [1928]) für die Grenze des γ-Gebietes etwa 17% *Cr*.

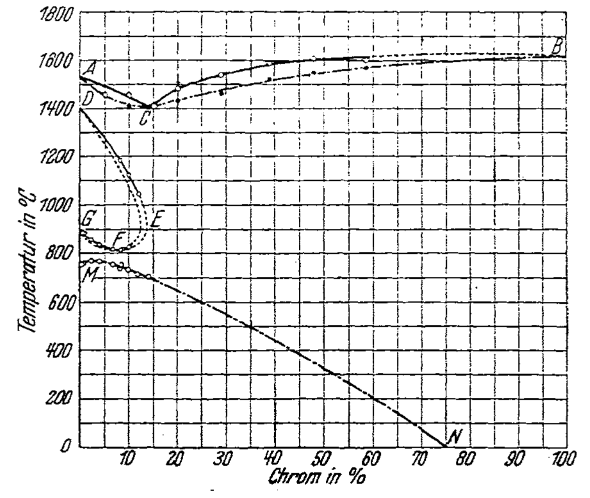


Abb. 114. Zustandsdiagramm Eisen-Chrom.

Chrom bildet mehrere Carbide, für die MAURER und NIENHAUS (a. a. O.) folgende Formeln als die

wahrscheinlichsten bezeichnen: Cr_3C_2; Cr_4C_2; Cr_5C_2 (s. auch Bd. **III**, 98). Über das noch nicht vollkommen bekannte Dreistoffsystem *Fe — Cr — C* sei folgendes erwähnt. Das ternäre Eutektikum hat nach v. VEGESACK (a. a. O.) etwa folgende Zusammensetzung: 8% *Cr*, 3,6% *C*, 88,4% *Fe*. Ac_1 wird durch Zusatz von *Cr* erhöht und liegt nach Beobachtungen verschiedener Forscher (vgl. MAURER und NIENHAUS, a. a. O.) von 2—3% *Cr* an oberhalb Ac_2. Der *C*-Gehalt des Perlits sowie des an Kohle gesättigten Mischkrystalls wird durch *Cr*-Zusatz erniedrigt (MURAKAMI, Sc. Reports Tohoku Univ. **7**, 217 [1918]; RUSSELL, Journ. Iron Steel Inst. **104**, 247 [1921]; OBERHOFFER, DAEVES und RAPATZ, *Stahl u. Eisen* **44**, 432 [1924]). MURAKAMI (a. a. O.) teilt, in der Hauptsache auf Grund magnetischer Messungen, die Eisenecke des ternären Diagramms in 5 Gebiete, die er verschiedenen Eisen-Chrom-Doppelcarbiden zuweist. MAURER und NIENHAUS (a. a. O.) bestätigen die MURAKAMIsche Einteilung in ihren Grundzügen, sehen jedoch hierin keine Stütze für das Vorhandensein von Doppelcarbiden.

8. Eisen und Vanadium.

Zustandsdiagramm (Abb. 115, nach VOGEL und TAMMANN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **58**, 73 [1908]). Eisen und Vanadium bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Die Linien der beginnenden und beendigten Erstarrung *A l B l′ C* und *A s B s′ C* weisen einen Mindestwert *B* (1435⁰) bei etwa 32% *V* auf. Die Umwandlungen der Eisen-Vanadium-Legierungen sind nur unvollständig bekannt. Nach MAURER

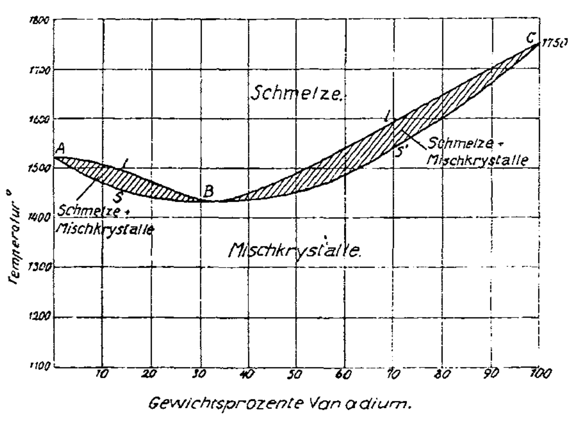


Abb. 115.
Zustandsdiagramm Eisen-Vanadium.

A_3-Umwandlungspunkt erhöht, der A_4-Umwandlungspunkt erniedrigt, so daß Vanadium mithin den Stabilitätsbereich des γ-Eisens verkleinert. MAURER (a. a. O.) gibt, hauptsächlich auf Grund physikalischer Versuche, für das Vanadiumcarbid die Formel V_4C_3 an (s. dagegen Bd. **III**, 104).

9. Eisen und Wolfram.

Die bisherigen Untersuchungsergebnisse über das Zustandsdiagramm Eisen-Wolfram widersprechen sich vielfach und bedürfen noch wesentlicher Ergänzungen. Übereinstimmend mit OZAWA (Sc. Reports Tohoku Univ. **11**, 333 [1922]) fand SYKES (Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. Februar **1926**), daß auf der Eisenseite eine Mischkrystallreihe besteht, die bei 1500⁰ etwa 30% *W* in fester Lösung aufzunehmen vermag, während bei Zimmertemperatur die Löslichkeit auf 8—9% *W* zurückgeht. Legierungen mit mehr als 8% *W* weisen einen neuen Gefügebestandteil auf, nach SYKES eine Verbindung Fe_3W_2. Im System *Fe-C-W* ist an der Eisenecke ein ternäres Mischkrystallgebiet vorhanden. Darüber hinaus treten Wolframcarbide bzw. Doppelcarbide auf, deren Zusammensetzung mit Ausnahme von *WC* noch umstritten ist (HULTGREN, Wolframstähle. New York [1920]. J. Wiley and Sons; HONDA und MURAKAMI, Sc. Reports Tohoku Univ. **6**, 235 [1918]; s. auch Bd. **III**, 104).

10. Eisen und Molybdän.

Zustandsdiagramm (Abb. 116, P. W. SYKES, Trans. Am. Soc. Steel Treat **10**, 839 [1926]). Begrenzte Löslichkeit von Eisen in Molybdän wie für Molybdän in Eisen. Mit wachsendem *Mo*-Zusatz sinkt der *Schmelzp.* des Eisens bis 1440⁰, der *Schmelzp.* des Eutektikums mit 36% *Mo.* Hier bildet sich der eisenreiche Grenzmischkrystall

mit 24% *Mo*, dessen Konzentration mit sinkender Temperatur abnimmt bis 6% *Mo* bei Zimmertemperatur. Das Eutektikum besteht aus der Verbindung Fe_3Mo_2 und dem *Fe-Mo*-Mischkrystall. Die Verbindung Fe_3Mo_2 mit 53,4% *Mo* zersetzt sich beim Erhitzen auf 1450° in eine eisenreiche Phase und den *Mo*-reichen Mischkrystall mit 11% *Fe*. Die Löslichkeit des *Fe* im *Mo* nimmt mit fallender Temperatur ab bis auf 5% *Fe*. Das γ-Mischkrystallgebiet ist ähnlich abgeschlossen wie beim System *Fe-Si*, Molybdän bewirkt als Legierungszusatz eine gute Durchhärtung der Stähle und vermindert die Anlaßsprödigkeit.

11. Eisen und Aluminium.

Zustandsdiagramm (GWYER, *Ztschr. anorgan. Chem.* 57, 129 [1908]; IWASÉ und MURAKAMI, Kinsoku no kenkiu 4, 465 [1927]; WEVER und MÜLLER, Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch. **11**, 193 [1929]).

Das Diagramm ist noch nicht in allen Teilen sichergestellt. Auf der Eisenseite bestehen Mischkrystalle bis etwa 70% *Fe*. Die Löslichkeit von *Fe* in *Al* dagegen ist sehr gering. In dem Konzentrationsgebiet von 0 bis etwa 41% *Fe* krystallisieren praktisch reines *Al* und eine Verbindung $FeAl_3$, die ihrerseits wieder eine Mischkrystallreihe bildet, welche von etwa 41% *Fe* bis 51% *Fe* reicht.

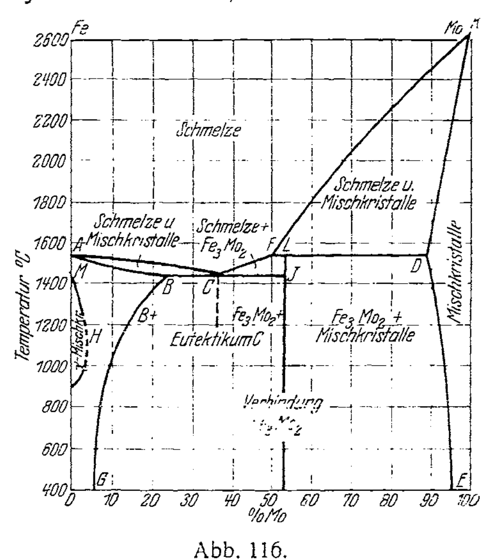


Abb. 116.
Zustandsdiagramm Eisen-Molybdän.

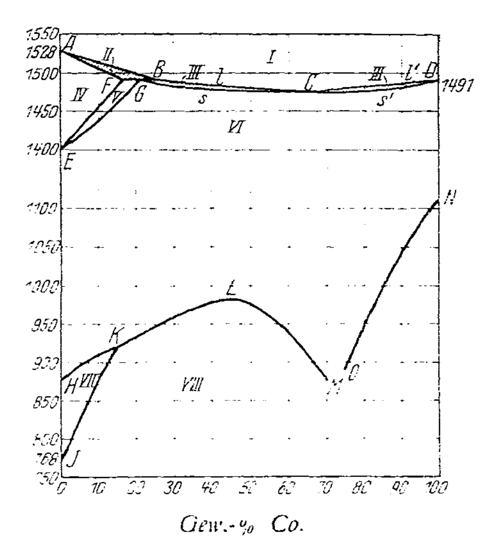


Abb. 117. Zustandsdiagramm Eisen-Kobalt.

Die Krystallisations- und Umwandlungsvorgänge im Konzentrationsgebiet 51 bis 70% *Al* sind nicht genau bekannt. Praktisch nutzt man die Löslichkeit von *Al* in *Fe* aus, indem man *Al* in Eisen und Stahl hineindiffundieren läßt (Alitieren) und so ein hochhitzebeständiges Material erhält, da sich bei Sauerstoffzutritt eine schützende Tonerdeschicht bildet.

12. Eisen und Kobalt.

Zustandsdiagramm (Abb. 117, RUER und KANEKO, *Fer.* **11**, 33 [1914]). Es besteht vollständige Mischbarkeit in flüssigem und festem Zustande. Bei 1475° und 65% *Co* zeigt die Schmelzkurve ein Minimum.

Die einzelnen Zustandsfelder sind:

I Schmelze,
II δ-Mischkrystalle und Schmelze,
III γ-Mischkrystalle und Schmelze,
IV δ-Mischkrystalle,
V δ + γ-Mischkrystalle,
VI γ-Mischkrystalle (unmagnetisch),
VII β-Mischkrystalle (unmagnetisch),
VIII α-Mischkrystalle (magnetisch).

Die Eisen-Kobalt-Legierungen sind von besonderem Interesse, weil hier ausnahmsweise die magnetische Sättigung der Legierungen oberhalb der der reinen

Komponenten liegt und bei etwa 33 % *Co* ein Maximum erreicht mit einer 10 % höheren Sättigung als reines Eisen (WEISS, Trans. Faraday Soc. 8, 56 [1912]). Durch Legieren von Chromstahl mit Kobalt erhält man die besten Dauermagnete mit höchster Koerzitivkraft und Unveränderlichkeit des Kraftflusses.

13. Eisen und Kupfer.

Zustandsdiagramm (Abb. 118 nach RUER und F. GOERENS, *Fer.* **14**, 49 [1916/1917]). Geschmolzenes Eisen und Kupfer sind nicht in allen Verhältnissen mischbar. Da die Schmelzkurve in dem Teil *c d* nicht horizontal verläuft, steht das Diagramm mit der Phasenregel nicht vollkommen in Einklang. F. OSTERMANN (Ztschr. Metallkunde **17**, 278 [1925]), A. MÜLLER (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **162**, 231 [1927] und **169**, 272 [1928]) stellen die Übereinstimmung mit der Phasenregel durch Annahme einer oberhalb der Schmelzkurve geschlossenen Mischungslücke her; doch bestehen hierüber noch Meinungsverschiedenheiten (RUER, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **164**, 366 [1927]), die sich nach theoretischen Überlegungen von BENEDICKS (*Ztschr. physikal. Chem.* **131**, 285 [1928]) durch den Einfluß des Kohlenstoffs auf das binäre System

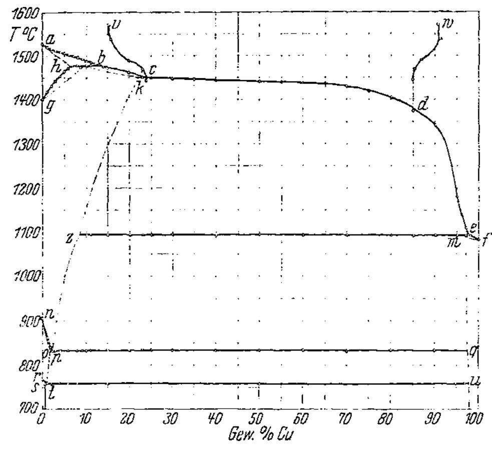


Abb. 118. Zustandsdiagramm Eisen-Kupfer.

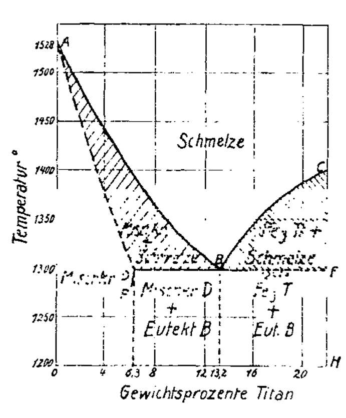


Abb. 119. Zustandsdiagramm Eisen-Titan.

erklären lassen. Von einer eingehenderen Erörterung des Zustandsdiagrammes sei abgesehen, da Eisen-Kupfer-Legierungen in der Eisenindustrie fast nur für das witterungsbeständige, bis etwa 0,5 % *Cu* enthaltende Flußeisen in Frage kommen. Aus dem gleichen Grunde sei eine Arbeit über das Dreistoffsystem *Fe-C-Cu* von ISHIWARA, JONEKURA und ISHIGAKI (Sc. Reports Tohuko Univ. **15**, 81 [1926]) hier nur erwähnt.

14. Eisen und Titan.

Zustandsdiagramm bis 22 % Titan (Abb. 119 nach LAMORT, *Fer.* **11**, 225 [1914]). Eisen und Titan bilden eine Verbindung, die wahrscheinlich der Zusammensetzung Fe_3Ti entspricht. Sie ist im Eisen bis zu einem *Ti*-Gehalt von 6,3 % löslich.

Gefüge: *Ti* = 0 – 6,3 % Mischkrystalle,
Ti = 6,3 – 13,2 % Mischkrystalle + Eutektikum B,
Ti = 13,2 % Eutektikum B,
Ti = 13,2 – 22,3 % Fe_3Ti + Eutektikum B.

Titan bildet mit dem Stickstoff des Eisens ein Nitrid, das unter dem Mikroskop in eckigen, rötlich gefärbten Krystallen zu erkennen ist. Der Einfluß des Titans auf die Umwandlungspunkte ist nicht untersucht und auch das Dreistoffsystem *Fe-Ti-C* nur unvollständig bekannt (VOGEL, *Fer.* **14**, 177 [1916/1917] und TAMARU, Sc. Reports Tohuko Univ. **14**, 25 [1925]). Titan begünstigt, ähnlich wie Silicium, die Graphitausscheidung.

15. Eisen und Sauerstoff.

Flüssiges Eisen löst Sauerstoff unter Bildung von Eisenoxydul (FeO), wodurch seine Erstarrungstemperatur bis um etwa 20° heruntergedrückt wird (TRITTON und HANSON, Journ. Iron Steel Inst. **110**, 90 [1924]). Nach C. H. HERTY JR. (Carnegie Inst. of Techn. Bull. Nr. 34) beträgt die Aufnahmefähigkeit: % Sauerstoff $\doteq$ 0,001475 · t^0 C – 2,058.

Bei höheren Konzentrationen scheidet sich langsam eine spezifisch leichtere Eisenoxydulschlacke aus, die eine geringe Menge Metall in Lösung hält. Sauerstoffhaltiges Eisen zeigt im Gefüge rundliche Einschlüsse von FeO. Betreffs der Löslichkeit von FeO im festen Eisen bestehen Widersprüche; auf Grund der im Schrifttum enthaltenen Angaben nehmen BENEDICKS und LÖFQUIST (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **71**, 1576 [1927]) eine Löslichkeit von etwa 0,05 % Sauerstoff im festen Eisen an.

Das Auftreten von Sauerstoff im Eisen vermindert dessen Warmverarbeitbarkeit (Rotbruch); neuerdings konnte auch die Neigung des Flußeisens zur Alterung mit seinem Gehalt an FeO in Zusammenhang gebracht werden.

16. Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff.

Eine Löslichkeit der reinen Gase CO und CO_2 als solche im Eisen ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. Dagegen führt die Anwesenheit dieser Gase zu Reaktionen mit Eisen, bei denen — je nach den Temperatur-, Druck- und Konzentrationsverhältnissen — die verschiedenen Eisenoxydstufen oder Eisencarbid bzw. Mischkrystalle gebildet werden (R. SCHENCK, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **167**, 315 [1927]) (vgl. auch Hochofenprozeß, S. 216).

Bei der Zementation sauerstoffhaltigen Eisens zeigt sich eine anormale Ausbildung des Zementitgefüges, die nach MC QUAID und EHN (Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **67**, 341 [1922]) Schlüsse auf die Güte des Stahls zuläßt.

17. Eisen und Stickstoff.

Flüssiges Eisen nimmt nach STRAUSS (*Stahl u. Eisen* **34**, 1817 [1914]) etwa 0,04 % N auf. Im THOMAS-Stahl finden sich 0,01 – 0,02 % N; SIEMENS-MARTIN-Stahl weist gewöhnlich geringere Gehalte auf (WÜST und DUHR, Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenf. **2**, 39 [1921]).

Abb. 120 zeigt die maximale N-Aufnahme des Eisens beim Glühen im N_2-Strom unter Atmosphärendruck (K. IWASÉ, Sc. Reports Tohuko Univ. **15**, 551 [1926]). Drucksteigerung begünstigt die Aufnahme.

Durch Glühen im NH_3-Strom nimmt das Metall bis zu 11,1 % N auf, was der Verbindung Fe_2N entspricht. Fe-N-Legierungen mit hohem N-Gehalt geben das Gas beim Erhitzen leicht ab. FRY (Krupp. Monatsh. **4**, 137 [1923]) schließt auf die Existenz einer Verbindung Fe_4N mit 5,9 % N, die mit α- und γ-Fe-Mischkrystalle bildet. Die α-γ-Umwandlung sinkt mit steigendem N-Gehalt; sie erreicht bei 1,5 % N den Tiefstwert (580°), wo der Gefügebestandteil „Braunit“ auftritt (Gemenge von gesättigtem α-Mischkrystall mit 0,5 % N und einer festen Lösung von Eisen in Fe_4N). Die Sättigungskonzentration der α-Mischkrystalle nimmt mit fallender Temperatur schnell ab und erreicht bei Raumtemperatur etwa 0,015 % N.

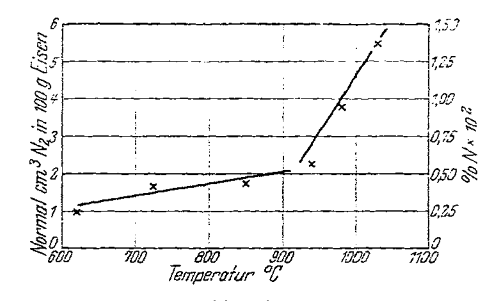


Abb. 120.
Aufnahmefähigkeit von Eisen für Stickstoff unter Atmosphärendruck (IWASÉ).

Fe-N-Legierungen zeichnen sich durch große Härte aus, die durch Zusatz weiterer Legierungselemente erheblich gesteigert wird. Diese Eigenschaft hat sich technisch nutzbar machen lassen (Nitrierhärtung).

18. Eisen und Wasserstoff.

Eisen nimmt mit steigender Erhitzungstemperatur wachsende Mengen Wasserstoff auf, deren Betrag bei $t =$ constant proportional ist $\sqrt{p}$, was darauf deutet, daß sich der Wasserstoff atomar löst. 100 *g* Eisen nehmen etwa folgende Mengen Wasserstoff von Atmosphärendruck auf: bei 850° 0,26 *mg*, bei 1400° 1,0 *mg* und bei 1530° 2,5 *mg*. Der A_2-Punkt ist auf die Löslichkeitskurve ohne Einfluß, beim A_3-Punkt dagegen steigt die Löslichkeit rasch an. Beim Übergang fest-flüssig nimmt die gelöste Gasmenge sprunghaft bis auf fast den doppelten Wert zu (SIEVERTS, *Ztschr. physikal. Chem.* **77**, 591 [1911]); IWASÉ, Sc. Reports Tohoku Univ. **15**, 531 [1926]). Nascierenden Wasserstoff, z. B. beim Beizen in Säuren (s. Eisenbeizung) oder bei elektrolytischer Abscheidung, vermag das Eisen in großer Menge aufzunehmen, wodurch es hart und spröde wird und Werte der Koerzitivkraft bis 20 Gauss annimmt (HEYN, *Stahl u. Eisen* **21**, 913 [1926]). Durch Glühen läßt sich der Wasserstoff entfernen. Die Wasserstofflöslichkeit ist auch wahrscheinlich die Ursache der katalytischen Wirkung des Eisens bei manchen Gasreaktionen sowie der Überspannung bei der Elektrolyse.

II. Eigenschaften des technischen Eisens.

Für die technische Verwendbarkeit eines Metalls sind 2 Faktoren maßgebend: seine Fähigkeit, in die Gebrauchsform übergeführt zu werden, bedingt durch die technologischen Eigenschaften, und sein Verhalten unter den Beanspruchungen, die sein Verwendungszweck mit sich bringt, die Gebrauchseigenschaften.

Die zahlreichen Verfahren, einem Metall seine Gebrauchsform zu erteilen, lassen sich auf folgende drei zurückführen:

a) Formgebung durch Gießen, abhängig von der Gießbarkeit des Metalls;

b) mechanische Formgebung: bei hoher Temperatur bedingt durch die Schmiedbarkeit, bei gewöhnlicher Temperatur bedingt durch die Hämmerbarkeit;

c) Formgebung durch Abtrennen und Zusammenfügen, bedingt durch die Schneidbarkeit und Schweißbarkeit.

Gießbarkeit. Die Formgebung durch Gießen besteht darin, daß das Metall zunächst geschmolzen und dann in eine Form gegossen wird, in der es erstarrt. Ein Metall wird sich umso leichter für dieses Verfahren der Formgebung eignen, je leichter es sich schmelzen läßt. Die Schmelzbarkeit ist umso größer, je niedriger der Schmelzpunkt des Metalls liegt und je geringer seine spezifische Wärme sowie seine Schmelzwärme sind. Ferner ist eine gewisse Dünnflüssigkeit notwendig, damit das in die Form eingegossene Metall bis in die feinsten Hohlräume eindringt und so einen scharfen Abguß gibt. Die Verwendbarkeit eines Metalls zu Gußzwecken ist ferner in hohem Maße abhängig von den Volumveränderungen, die es bei der Erstarrung und Abkühlung erleidet. Bekanntlich dehnen sich die Metalle bei der Erhitzung aus und ziehen sich bei der Abkühlung zusammen. Das Maß dieser Volumveränderungen wird durch den Ausdehnungskoeffizienten gegeben. Bei dem Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand findet ferner noch eine weitere, sprunghafte Volumveränderung statt, die zur Folge hat, daß an denjenigen Stellen des Gußstücks, an denen das Metall zuletzt flüssig war, ein Hohlraum entsteht, der sog. Lunker. Die Gesamtheit der Längenänderungen eines gegossenen Stabes, hervorgerufen durch die Volumveränderung bei der Erstarrung und der weiteren Abkühlung bis zur gewöhnlichen Temperatur, bezeichnet man als Schwindmaß. Je größer dieser Wert ist, umso leichter entstehen Lunker und Spannungen in dem Gußstück. Von besonderer Wichtigkeit für die Herstellung eines fehlerfreien Gußstücks ist endlich die Forderung, daß sich aus dem erstarrenden Metall keine erheblichen Gasmengen abscheiden dürfen. Ist dies der Fall, so werden Teile des noch nicht erstarrten Metalls aus der Gußform herausgetrieben, und das Gußstück ist von Hohlräumen durchsetzt, die seine Festigkeit verringern und meist seine Verwendbarkeit ausschließen.

Von den die Gießbarkeit bedingenden Faktoren lassen sich einzelne zahlenmäßig feststellen. So ermittelt man den Schmelzpunkt am besten durch Aufnahme einer Abkühlungskurve und nimmt als Schmelzpunkt den ersten Knick der Kurve an, da dieser den Beginn des Erstarrungsvorgangs anzeigt. Die spezifische Wärme und Schmelzwärme ermittelt man durch calorimetrische Versuche. Das Schwindmaß läßt sich durch genaues Abmessen der Form und des erkalteten Gußstücks (Stab) in einfacher Weise bestimmen. Der Verlauf des Schwindungsvorgangs in Abhängigkeit von der Temperatur kann mittels eines Schwindungsapparates (z. B. desjenigen von WÜST, *Metallurgie* **6**, 769) zahlenmäßig festgestellt werden. Über den Grad der Dünnflüssigkeit läßt sich in der Weise ein Anhalt gewinnen, daß man das geschmolzene Metall in eine spiralförmige Rinne gießt und beobachtet, auf welche Länge die Form ausgefüllt wird.

Die Formgebung durch Gießen wird in großem Umfange bei Roheisen bzw. Gußeisen angewendet. Ein Gießen in Gebrauchsformen unmittelbar aus dem Hochofen erfolgt nur in seltenen Fällen; in der Regel wird das Roheisen im Kupolofen oder auch Flammofen umgeschmolzen und dann als sog. Gußeisen in Formen gegossen. Die Formgebung durch Gießen erstreckt sich aber nicht nur auf Gußeisen, sie findet auch bei schmiedbarem Eisen oder Stahl Anwendung. Dieser besitzt allerdings die für die Gießbarkeit erforderlichen Eigenschaften in geringerem Maße als das Gußeisen. Sein *Schmelzp.* liegt wesentlich höher, und sein Schwindmaß ist ungefähr doppelt so groß. Stahlformguß hat aber gegenüber dem Grauguß den Vorteil größerer Festigkeit und Zähigkeit.

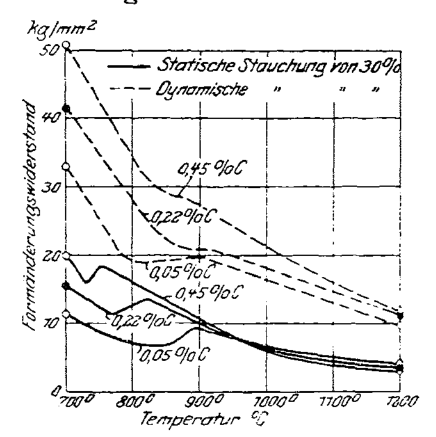


Abb. 121. Formänderungswiderstand von Kohlenstoffstählen bei statischer und dynamischer Wärmestauchung. (Nach HENNECKE.)

Die Schmiedbarkeit und Walzbarkeit eines Metalls beruht auf seiner Fähigkeit, in festem Zustande, bei hoher Temperatur, durch mechanische Einwirkung von Hämmern, Walzen oder Pressen eine weitgehende Formänderung zu ertragen, ohne an irgend einer Stelle den Zusammenhang zu verlieren. Es kommt in Betracht das Formänderungsvermögen und der Formänderungswiderstand. Das Warmformänderungsvermögen läßt sich am besten durch Stauchversuche bei den in Betracht kommenden Temperaturen feststellen. Spröde Körper werden dabei zertrümmert, während bei schmiedbaren die Formänderungsfähigkeit erst bei mehr oder weniger starker Stauchung erschöpft ist. Der Formänderungswiderstand (Abb. 121) läßt sich ebenfalls durch Stauchversuche ermitteln. Er ist maßgebend für den zur Durchführung der Formänderung erforderlichen Kraft- und Arbeitsaufwand.

Der Grad der Schmiedbarkeit und Walzbarkeit des Stahles ist abhängig von seiner chemischen Zusammensetzung. Niedrig gekohlte und niedrig legierte Stähle haben im allgemeinen besseres Formänderungsvermögen und bieten geringeren Formänderungswiderstand als hochgekohlte und hochlegierte. Abgesehen von einigen höher gekohlten Sonderstählen (Zieheisenstähle) ist als Grenzwert für die Schmiedbarkeit ein Kohlenstoffgehalt von etwa 1,7% anzusehen. Hoher Schwefelgehalt und Sauerstoff beeinträchtigen das Formänderungsvermögen und können bei Temperaturen von 700—1100° den sog. Rotbruch verursachen. Vom Rohblock ausgehend wächst die Formänderungsfähigkeit des Stahles mit der Zerstörung des ursprünglich vorhandenen groben Gußgefüges, das nur mäßige Formänderungen ertragen kann. Man beginnt daher beim Schmieden oder Walzen zunächst mit kleinen Formänderungen und steigert sie im Laufe der Verarbeitung.

Von wesentlichem Einfluß auf die Formänderungsfähigkeit des Stahles ist die Temperatur, die er während des Arbeitsvorgangs besitzt. In Abb. 121 ist der Formänderungswiderstand für Kohlenstoffstähle mit 0,05, 0,22 und 0,45% *C* bei Temperaturen zwischen 700 und 1200° dargestellt. Unterhalb 900° steigt die für die Formveränderung aufzuwendende Kraft erheblich. Aus diesem Grunde und auch mit Rücksicht auf ungünstige Strukturverhältnisse, die sich durch Bearbeitung bei niedrigeren Temperaturen ergeben, sucht man bei Stählen der betrachteten Zusammensetzung die Formgebung möglichst bei etwa 900° zu beenden. Von Einfluß auf den Widerstand ist auch die Geschwindigkeit der Formänderung; er wächst mit dieser, ist daher größer gegenüber dynamischer Einwirkung (Hämmern) als gegenüber ruhigem Druck (Pressen).

Die Hämmerbarkeit eines Metalls besteht darin, daß es bei gewöhnlicher Temperatur durch mechanische Einwirkungen, wie Hämmern, Ziehen, Walzen, eine gewisse Formänderung erträgt. Der Unterschied gegenüber der Schmiedbarkeit liegt in folgendem: Beim Schmieden kann die Formveränderung beliebig weit fortgesetzt werden, solange die Temperatur des Arbeitsstücks nicht unter die hierfür erforderliche Höhe sinkt. Bei der Kaltformgebung dagegen ist der Betrag der Formänderung, die das Metall in einem Arbeitsvorgange ertragen kann, begrenzt. Ist eine gewisse Formveränderung eingetreten, so geht die Hämmerbarkeit verloren, das Metall wird hart und brüchig (sog. Kalthärtung), und es muß durch Ausglühen seine ursprüngliche Hämmerbarkeit erst wieder hervorgerufen werden, bevor eine Fortsetzung der Formgebung erfolgen kann. Die Prüfung auf Hämmerbarkeit erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur durch ähnliche Proben wie diejenige auf Schmiedbarkeit. Bei Blechen, die zu Stanzzwecken bestimmt sind, wird die Polterprobe oder neuerdings in Deutschland hauptsächlich die Erichsen-Probe benutzt. Erstere besteht darin, daß in ein Blechstück eine Ausbeulung von halbkugliger Form gehämmert wird, wobei keine Risse entstehen dürfen. Bei der Erichsen-Probe wird ein abgerundeter Stößel maschinell in die zwischen einer Matrize und einem Faltenhalter eingespannte Blechprobe eingedrückt und die bei Eintritt des Bruches erreichte Eindringungstiefe an einer Skala abgelesen. Ungenügende Hämmerbarkeit weist auf Kaltbruch des Eisens hin, der häufig eine Folge zu hohen Phosphorgehalts ist.

Als Schneidbarkeit bezeichnet man die Fähigkeit eines Metalls, sich durch geeignete Schneidwerkzeuge in regelmäßiger Weise zertrennen zu lassen. Fehlt dem Metall die Schneidbarkeit, so entsteht durch die Einwirkung des Werkzeugs keine gleichmäßige Fläche, sondern es werden in ungeregelter Weise Stücke abgestoßen oder herausgerissen. Sehr harte Metalle sind meist nicht schneidbar; doch bietet auch möglichst geringe Härte keineswegs eine Gewähr für gute Schneidbarkeit, da sehr weiche Metalle, wie Blei, sehr reines Eisen, leicht „schmieren“, d. h. sich auf der Schneide des Werkzeugs festsetzen und so die Entstehung eines glatten Schnittes hindern.

Schweißbarkeit. Ein Metall wird schweißbar genannt, wenn man 2 Stücke bei hoher Temperatur durch Aufeinanderpressen (Preßschweißung) oder durch Schmelzen der Schweißstelle (Schmelzschweißung), meist unter Zufügen und Einschmelzen weiteren Werkstoffs, zu einem Ganzen vereinigen kann. Bei beiden Hauptarten des Schweißens gibt es verschiedene Verfahren. Bei der Preßschweißung unterscheidet man: Hammerschweißung, elektrische Widerstandsschweißung und Thermit-Preßschweißung. Bei der Hammerschweißung werden die im Koksfeuer, Wassergas- oder Koksofengasfeuer auf Schweißhitze gebrachten, aufeinandergelegten Enden der Teile durch Hämmern innig verbunden. Bei der elektrischen Widerstandsschweißung werden die Enden der beiden Stücke durch den elektrischen Widerstand, den der Werkstoff dem hineingeschickten Strom bietet, hoch erhitzt und durch mechanischen Druck vereinigt. Bei der Thermit-Preßschweißung erfolgt die Erhitzung durch Umgießen mit flüssigem Thermit (s. Bd. **I**, 325).

Für Hammerschweißung ist der Stahl umso besser geeignet, je geringer sein Kohlenstoffgehalt ist, und je geringer Beimengungen, wie Schwefel, Phosphor, Arsen, Chrom, Wolfram vorliegen. Es ist darauf Bedacht zu nehmen, daß die Schweißflächen frei von die Verbindung hinderndem Oxydüberzug sind. Durch Aufstreuen von Schweißpulver (Borax mit Eisenfeilspänen) oder Sand lösen sich die Oxyde unter Bildung einer leichtflüssigen Schlacke, die unter dem angewendeten Druck ausfließt, so daß die metallischen Flächen zur Vereinigung kommen.

Für die elektrische Widerstandsschweißung eignet sich auch noch Stahl mit höherem Kohlenstoffgehalt, besonders bei Anwendung des sog. Abschmelzverfahrens, welches darin besteht, daß der Strom schon vor Berührung der zu verschweißenden Endflächen eingeschaltet und dadurch die äußerste Schicht zum Schmelzen gebracht wird.

Bei der Schmelzschweißung unterscheidet man: Gasschmelzschweißung (autogene Schweißung, Bd. **II**, 1), Elektroschmelzschweißung (Lichtbogenschweißung) und Thermit-Gießschweißung. Bei diesen Verfahren werden durch Gasbrenner, Lichtbogen oder Thermit die Enden der zu vereinigenden Teile zum Schmelzen gebracht und der beim Aneinanderlegen verbleibende Zwischenraum durch schmelzflüssiges Material von möglichst derselben Zusammensetzung ausgefüllt.

Unter den Gebrauchseigenschaften sind die wichtigsten Festigkeit und Härte, d. h. die Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung mechanischer Kräfte, wie Zug, Druck, Stoß, Biegung, Reibung. Für besondere Fälle kommen auch Dichte, Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme, Magnetisierbarkeit, Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkung (Rost, Säuren) und gegen Hitze in Betracht.

Die statische Zugfestigkeit wird im allgemeinen an Versuchsstäben von kreisrundem oder rechteckigem Querschnitt bestimmt. Neben der Zugfestigkeit wird bei Stahl regelmäßig auch die Dehnung, die als Maßstab für die Zähigkeit gilt, und häufig auch die Streckgrenze, die Elastizitätsgrenze und die Einschnürung festgestellt. Um die Dehnungswerte vergleichen zu können, setzt man in der Regel die Meßlänge und den Querschnitt der Probestäbe in ein bestimmtes Verhältnis. Nach den deutschen Normen: Meßlänge $= 11{,}3 \sqrt{\text{Querschnitt}}$, oder Meßlänge $= 5{,}65 \sqrt{\text{Querschnitt}}$ (langer und kurzer Proportionalstab). Als Streck- oder Fließgrenze gilt die Spannung, bei der plötzlich eine erhebliche bleibende Verlängerung des Probestabes eintritt. Die Bestimmung der Härte erfolgt meistens mit Hilfe der BRINELLschen Kugeldruckprobe. Sie wird gewöhnlich in der Weise ausgeführt, daß eine gehärtete Kugel von 10 *mm* Durchmesser (D) auf eine sauber geschliffene Fläche mit einem Druck (P) von 3000 *kg* aufgepreßt wird. Der Durchmesser (d) des erzeugten Kugeleindrucks wird mit Hilfe eines Mikroskops genau gemessen und die Fläche (F) der Kalotte berechnet nach der Gleichung: $F = \pi D \left(\frac{D}{2} - \sqrt{\frac{D^2}{4} - \frac{d^2}{4}}\right)$. Als Härtezahl ($H$) wird der Wert $H = \frac{P}{F} = \frac{2P}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$ angenommen. Für sehr harte Stahlsorten ist diese Art der Härteprüfung weniger geeignet, weil eine Formänderung der Kugel und damit ein unrichtiges Ergebnis zu befürchten ist. Man benutzt bei ihnen besser die Kugelfallprobe nach SHORE, die darin besteht, auf die zu prüfende Fläche einen in einer Kugelfläche endigenden Fallkörper von bestimmter Höhe fallen zu lassen und zu beobachten, um welchen Betrag er wieder zurückprallt. Festigkeit und Härte stehen bei den gebräuchlichen Stahlsorten und bei gewöhnlicher Temperatur in einem ziemlich festen Verhältnis, so daß sich die eine aus der andern errechnen läßt. Für mittelharte perlitische Kohlenstoffstähle gilt die Beziehung: Zugfestigkeit in $kg/mm^2 = 0{,}36$ BRINELL-Härte; für Nickel und Chromnickelstähle: Zugfestigkeit $= 0{,}35$ bzw. 0,34 BRINELL-Härte. Für die SHORE-Härte gilt annähernd: BRINELL-Härte = etwa 6,5 SHORE-Härte.

Die Biegefestigkeit, die besonders bei der Prüfung von Gußeisen ermittelt wird, wird errechnet aus der Durchbiegung eines auf zwei Stützen gelagerten, in der Mitte belasteten Stabes von bestimmtem Durchmesser. Nach den deutschen Normen beträgt der Stabdurchmesser 30 *mm*, die Auflagerentfernung 600 *mm*.

In neuerer Zeit wendet man, insbesondere zur Prüfung von Konstruktionsstählen, neben Zerreißproben vielfach Kerbschlagproben an. Dieses, hauptsächlich von CHARPY und EHRENSBERGER (*Stahl u. Eisen* **1907**, 797) ausgebildete Prüfungsverfahren hat deshalb eine erhebliche Bedeutung erlangt, weil es gestattet, etwa vorhandene Sprödigkeit auch bei solchen Metallen nachzuweisen, die auf Grund statischer Festigkeitsversuche als zähe betrachtet werden müßten. Zur Ermittlung der spezifischen Schlagarbeit (*mkg* auf das cm^2 durchschlagenen Querschnitts), als Maß für die Kerbzähigkeit, verwendet man meistens Pendelhämmer, die von einer gewissen Höhe fallend die auf zwei Stützen gelagerten Probestäbe durchschlagen und, je nach deren Zähigkeit, noch mehr oder weniger hoch aufsteigen. Neben Pendelhämmern werden auch senkrecht fallende Hämmer verwendet (AMSLER, FRÉMONT) und solche, bei denen der Probestab einseitig eingespannt wird, wie bei dem IZOD-Hammer. Bei dem GUILLERIE-Hammer wird der Bruch durch eine an einem schnelllaufenden Schwungrad angebrachte Nase bewirkt, in deren Bahn die Probe gebracht wird.

Dauerfestigkeit. Man nimmt im allgemeinen an, daß ein statisch beanspruchter Bauteil der Beanspruchung dauernd gewachsen ist, wenn sie unterhalb seiner durch Zerreißversuch ermittelten Streck- oder Fließgrenze bleibt. Bei wechselnder Beanspruchung, besonders wenn sie stoßweise erfolgt und zwischen Zug und Druck wechselt, kann erfahrungsgemäß im Dauerbetrieb ein Bruch eintreten, auch wenn die Beanspruchung die Fließgrenze nicht erreicht. Um festzustellen, welche Beanspruchung ein Werkstoff, ohne je zu brechen, erträgt, wenn diese dauernd zwischen einem oberen und einem unteren Grenzwert wechselt, wendet man Dauerversuche an. Sie können mit wechselnder Belastung durch Zug und Druck oder durch Hin- und Herbiegen, meist durch Hammerschläge auf den sich drehenden Probestab (KRUPPsches Dauerschlagwerk), vorgenommen werden. Die Dauerfestigkeit kann, wenn merkliche bleibende Dehnungen nicht auftreten sollen, ungefähr gleich der beim Zugversuch ermittelten Proportionalitäts- oder Elastizitätsgrenze gesetzt werden. Man nimmt die Dauerfestigkeit eines Werkstoffs bei der gegebenen Beanspruchung als vorhanden an, wenn er diese Beanspruchung im 5- bis 10millionenfachen Wechsel ertragen hat.

Abnutzungswiderstand. Für manche Verwendungszwecke, besonders wenn der Werkstoff gleitender oder rollender Reibung ausgesetzt ist, spielt auch der Abnutzungswiderstand eine Rolle. Es ist noch nicht gelungen, ihn durch Prüfvorrichtungen eindeutig festzustellen. Die aus dem Versuch sich ergebende Wertigkeit wechselt mit der Art des Versuchs. Dieser muß daher nach Möglichkeit der Beanspruchungsart der betreffenden Bauteile angepaßt werden.

Korrosionswiderstand. In manchen Fällen ist auch der Korrosionswiderstand des Werkstoffs von Wichtigkeit. Man versteht unter Korrosion die von der Oberfläche ausgehende Zerstörung eines festen Körpers durch chemischen Angriff, meist durch wässerige Lösungen. Beimengungen des Eisens, wie Schwefel, Glühspan, Schlacken, gelöste Gase, fördern, andere, wie Chrom und Nickel, vermindern die Korrosionsneigung. Die bekannteste und am häufigsten auftretende Korrosionserscheinung ist das Rosten. Die Prüfung eines Werkstoffs auf Korrosionswiderstand kann nur durch Dauerversuch erfolgen, der den Gebrauchsverhältnissen möglichst angepaßt ist. Als Maßstab für die Korrosion wird in der Regel die Gewichtsabnahme des Probekörpers genommen.

Hitzebeständigkeit. Eine weitere, auf bestimmten Verwendungsgebieten erwünschte Eigenschaft des Eisens ist die Hitzebeständigkeit. Es wird darunter die Fähigkeit verstanden, Temperaturen oberhalb 600° ohne wesentliche Zerstörung auszuhalten. Die besten z. Z. bekannten Legierungen sind bis 1300° beständig. Hitzebeständigkeit wird hauptsächlich erreicht durch Legierung des Eisens mit Chrom, Nickel und Aluminium. Man unterscheidet Gußlegierungen und schmiedbare Legierungen. Erstere finden hauptsächlich Verwendung als Einsatzkästen, Muffeln, Glühtöpfe u. dgl., letztere werden in Form von Stangen, Blechen, Draht (Widerstandsdraht), Schmiedestücken und Rohren zu den verschiedensten, hoher Hitze ausgesetzten Gebrauchsgegenständen und Bauteilen verwendet. Manche der hitzebeständigen Legierungen besitzen auch bei hoher Temperatur noch große Festigkeit. Bei der Verwendung als Heizdraht ist der hohe elektrische Leitwiderstand von Bedeutung. Eine besondere Art hitzebeständiger Werkstücke sind solche, die an sich nicht aus hitzebeständigem Metall bestehen, deren Oberfläche aber, z. B. durch Diffusion von Aluminium, hitzebeständig gemacht worden ist (KRUPPsches Alitierverfahren).

Härtbarkeit. Bei der Härtbarkeit sind zu unterscheiden die Härtung, die durch plötzliche Abkühlung des gegossenen, noch flüssigen Metalls eintritt, und die Härtung, die am bereits verarbeiteten Stahl durch Erhitzen und Abschrecken vorgenommen wird. Von der ersten Art wird Gebrauch gemacht bei Herstellung des sog. Hartgusses. Man verwendet dazu ein Gußeisen, das wenig zur Graphit-

ausscheidung neigt. In dickwandige, die Wärme rasch ableitende eiserne Formen gegossen, gehen die äußeren Partien des Metalls plötzlich vom flüssigen in festen Zustand über und erstarren als hartes weißes Eisen, während die inneren Partien wie beim Grauguß bei dem langsamen Erkalten Graphit ausscheiden und graues Eisen darstellen.

Von der Härtbarkeit des bereits verarbeiteten schmiedbaren Eisens, des Stahls, wird in ausgedehntem Maße Gebrauch gemacht bei der Herstellung von Schneidwerkzeugen und von Bauteilen, deren Betriebsbeanspruchung besondere Härte verlangt. Im weitesten Sinne ist unter Härtbarkeit die Eigenschaft des Stahles zu verstehen, durch eine besondere, als Härtung bezeichnete Behandlung (meist Erhitzen und nachfolgende rasche Abkühlung — Abschrecken —) eine erhebliche Steigerung seiner Festigkeit und Härte zu erfahren. In der Regel ist damit eine Verminderung der Dehnbarkeit verbunden. Auch die als Vergüten bezeichnete Wärmebehandlung setzt eine gewisse Härtbarkeit des Stahls voraus. Praktisch härtbar sind Stähle mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,3% an aufwärts. Bei Kohlenstoffstahl mit 0,6—0,7% *C* werden durch Abschreckhärtung Brinell-Härten von 600—670 und Festigkeiten bis 220 kg/mm^2 erreicht. Bei manchen legierten Stahlsorten wird schon beim Erkalten an der Luft Härtung hervorgerufen. Im Wesen durchaus verschieden von der Härtbarkeit durch Abschrecken ist die Härtbarkeit durch Kaltverformung. Praktisch verwertet wird sie besonders bei der Herstellung von Drähten, deren Festigkeit durch Ziehen und die damit verbundene Querschnittsverminderung außerordentlich gesteigert wird. Es können dabei Festigkeiten bis über 300 kg/mm^2 erreicht werden.

Magnetisierbarkeit. Das magnetische Verhalten eines Stoffes wird gekennzeichnet durch die Beziehung der durch ein äußeres Magnetfeld hervorgerufenen Magnetisierungsintensität (I) oder der magnetischen Induktion (B) zu der Feldstärke (H). Das Verhältnis $B:H$ wird als Permeabilität bezeichnet, das Verhältnis $I:H$ als Suszeptibilität. Beim wechselnden Magnetisieren des Eisens (Elektromotoren, Transformatoren) kommt in Betracht die Remanenz, d. h. die bei Feldstärke Null noch verbleibende Magnetisierung, und die Koerzitivkraft, d. h. die entgegengesetzte Feldstärke, die erforderlich ist, um den unmagnetischen Zustand wieder herzustellen. Durch Remanenz und Koerzitivkraft wird der beim Durchlaufen eines Magnetisierungscyclus auftretende Hystereseverlust bedingt. Je nach Verwendungsart des Werkstoffs wird große oder geringe Permeabilität, Remanenz und Koerzitivkraft gewünscht. Für Dauermagnete z. B. ist große Remanenz erforderlich, geringe für die wechselnde Magnetisierung der Pole elektrischer Maschinen. Für manche Zwecke ist erwünscht, daß sich der Werkstoff überhaupt nicht magnetisieren läßt, z. B. für Kompaßgehäuse oder Bauteile in der Nähe des Kompasses. Diesen verschiedenen Anforderungen kann durch entsprechende Zusammensetzung und Wärmebehandlung des Eisens Rechnung getragen werden. Die Magnetisierbarkeit des Eisens nimmt ab mit steigender Temperatur; oberhalb 770° ist es ganz unmagnetisch.

Elektrische Leitfähigkeit. Je nach Zusammensetzung setzt Eisen oder Stahl dem Durchgang des elektrischen Stroms größeren oder geringeren Widerstand entgegen. Er steigt mit dem Kohlenstoffgehalt und dem Gehalt an Legierungsmetallen, wie Silicium, Chrom, Nickel. Für elektrische Leitungen ist natürlich möglichst geringer Widerstand erwünscht; man verwendet dafür, wenn überhaupt Eisen in Betracht kommt, möglichst reines Eisen bzw. weichsten Stahl. Für manche Teile im Dynamo- und Transformatorenbau und besonders für Draht zu elektrischen Heizkörpern oder Stromreglern elektrischer Anlagen ist großer Leitungswiderstand erforderlich, der durch Legierung, besonders mit Nickel und Chrom, erreicht wird. Durch Kaltbearbeitung wird der elektrische Widerstand des Stahles ebenfalls erhöht, durch Ausglühen kann er auf den ursprünglichen Betrag zurückgeführt werden.

III. Das schmiedbare Eisen (Stahl).

Der Grad der Schmiedbarkeit, das Warmformänderungsvermögen des schmiedbaren, jetzt allgemein als Stahl bezeichneten Eisens, ist abhängig von seiner Zusammensetzung, besonders vom Kohlenstoffgehalt. Weichster Stahl läßt sich am leichtesten schmieden und walzen. Die Schwierigkeiten wachsen mit dem Kohlenstoffgehalt, und die Grenze für die Schmiedbarkeit wird erreicht bei einem Gehalt von etwa 1,7 % *C*. Andere Zusätze beeinflussen die Schmiedbarkeit ebenfalls, teils günstig, teils ungünstig.

1. Die mechanischen Eigenschaften.

In vorderer Linie stehen in Hinsicht auf die meisten Verwendungszwecke die mechanischen Eigenschaften des Stahls, gekennzeichnet durch Härte, Festigkeit, Elastizität, Zähigkeit, Dauerhaftigkeit. Die gebräuchlichste Art der Prüfung ist die durch Zerreißversuche, neben denen aber vielfach auch Kugeldruckproben, Biege- und Schlagproben vorgenommen werden. Die mechanischen Eigenschaften oder Festigkeitseigenschaften im allgemeinen Sinne ändern sich mit der Temperatur des Werkstoffs. In Abb. 122 ist nach Versuchen von ROSENHAIN und HUMPFREY (*Iron. a. Steel* **1913**, 219) sowie REINHOLD (*Fer.* **1916**, 97) die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften technisch reinen Eisens von der Temperatur dargestellt. Die Zugfestigkeit sinkt zunächst mit wachsender Temperatur, erreicht einen Mindestwert zwischen 50 und 100°, um dann zu einem Höchstwert bei etwa 250° aufzusteigen. Bei weiterer Temperaturerhöhung fällt sie rasch ab. Die Umwandlungen sind mit einer sprunghaften Änderung der Zugfestigkeit verbunden. Die Härtekurve zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Linie der Zugfestigkeiten, die Dehnungskurve einen ungefähr entgegengesetzten.

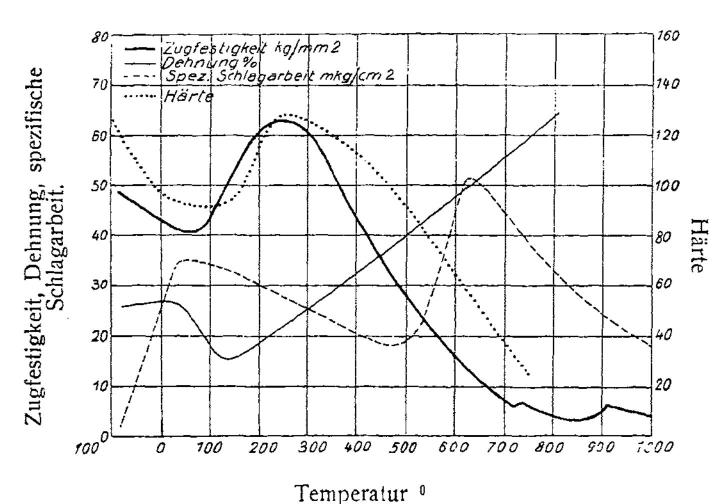


Abb. 122. Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des reinen Eisens[1] von der Temperatur.

Die spezifische Schlagarbeit (Kerbzähigkeit) steigt mit der Temperatur zunächst etwas an (vgl. Abb. 122) und erreicht ein Minimum bei 470°. Die höhere Sprödigkeit bei dieser Temperatur wird als Blaubruch des Eisens bezeichnet, da eine frische Bruchfläche von Eisen in der Nähe dieser Temperatur blau anläuft (GUILLET und RÉVILLON, *Rev. Metallurgie* **6**, 94; GOERENS und HARTEL, *Ztschr. anorgan. Chem.* **81**, 130). Ein Zusammenhang zwischen den Umwandlungspunkten und der Sprödigkeit wurde bisher noch nicht beobachtet. Von besonderer Wichtigkeit ist der Umstand, daß die Sprödigkeit des Eisens von +20° an mit sinkender Temperatur sehr rasch zunimmt.

In Abb. 123 sind neben Zugfestigkeit und Dehnung noch Streckgrenze und Einschnürung in Abhängigkeit von der Temperatur schematisch dargestellt. Nicht

[1] Zusammensetzung des von REINHOLD (Zugfestigkeit und Dehnung von − 80 bis + 800°) benutzten Eisens: *C* 0,04, *Si* 0,01, *Mn* 0,44, *P* 0,05, *S* 0,043 %.

Zusammensetzung des von ROSENHAIN und HUMFREY (Zugfestigkeit und Dehnung oberhalb 600°) benutzten Eisens: *C* 0,106, *Mn* 0,395, *P* 0,050, S 0,075, *Si* Spur.

Zusammensetzung des von GOERENS und HARTEL (Kerbzähigkeit) benutzten Eisens: *C* 0,07, *Mn* 0,40, *P* 0,070, *S* 0,062, *Si* Spur.

Zusammensetzung des von REBIN (Härte) benutzten Eisens: *C* 0,12, *Mn* 0,26, *P* 0,02, *S* 0,033.

alle Stahlsorten verhalten sich bei Temperaturänderungen in derselben Weise wie der dargestellte weiche Stahl. Chemische Zusammensetzung und Warmverarbeitung beeinflussen das Verhalten erheblich.

2. Einfluß der mechanischen Formgebung auf die Eigenschaften des Stahls.

Der Einfluß der Warmformgebung (Schmieden und Walzen) ist in hohem Maße abhängig von der Art und Weise, wie die Formgebung ausgeführt wird, sowie von der Temperatur des Materials während der Formgebung. Im allgemeinen kann man sagen, daß ein Ausschmieden des Eisens im Gebiet der γ-Form, also oberhalb 909°, die mechanischen Eigenschaften nur wenig beeinflußt. Findet die Warmformgebung dagegen bei niedrigeren Temperaturen statt, so ändern sich die mechanischen Eigenschaften umso stärker, je niedriger die Temperatur der Formgebung ist. In nachstehender Tabelle sind einige Zahlenwerte wiedergegeben.

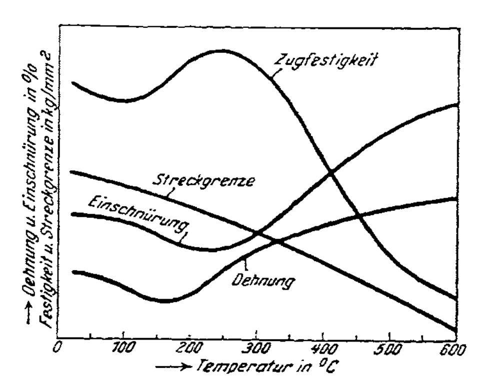


Abb. 123. Festigkeitseigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur (schematisch) (Werkstoffhandbuch).

Einfluß der Schmiedetemperatur auf die Eigenschaften des Eisens (nach OBERHOFFER).

Schmiedetemperatur zu Beginn des Versuches	Schmiedetemperatur am Ende des Versuches	Fließgrenze kg/mm²	Bruchgrenze kg/mm²	Dehnung %	Härte
Material im Anlieferungszustand		18,5	40,0	27,8	123
1400	1068	24,8	41,8	27,6	119
1200	975	27,0	43,2	27,0	125
1000	808	30,4	44,2	23,3	132
900	773	29,2	44,3	26,8	131
800	710	36,0	48,5	17,6	165

Von außerordentlich großem Einfluß auf die Eigenschaften des Eisens ist dagegen die Kaltbearbeitung. Für die ihrer Größe nach am besten bestimmbare Art der Kaltformgebung, das Ziehen, ist in nachstehender Tabelle sowie in Abb. 124 eine Zusammenstellung von Werten gegeben, aus denen die Wirkung der Kaltformgebung hervorgeht (kalt gezogener Stahldraht).

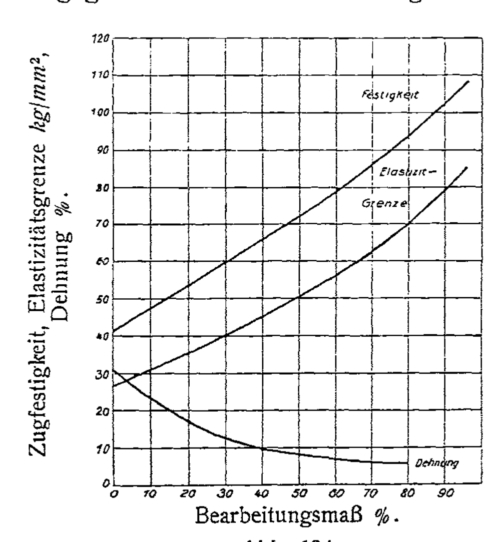


Abb. 124. Einfluß der Kaltformgebung auf die Eigenschaften des Eisens.

Einfluß der Kaltformgebung auf die mechanischen Eigenschaften des Eisens (nach GOERENS).

Bearbeitungsmaß %	Elastizitätsgrenze kg/mm²	Bruchgrenze kg/mm²	Dehnung %
Ausgangsmaterial	26,5	41,8	30,6
41,6	44,5	66,0	8,5
70,5	63,0	83,5	6,2
79,5	70,0	92,0	6,0
85,7	78,5	95,0	6,3
89,2	—	100,9	5,7
93,2	81,5	104,0	4,9
95,2	85,0	108,1	5,2
96,5	—	—	—

Die Zugfestigkeit (Bruchgrenze) steigt ungefähr proportional dem Grad der Formveränderung, ebenso die Elastizitätsgrenze und die Härte. Der Elastizitätsmodul bleibt unverändert, während die Dehnung zuerst rasch, dann langsamer sinkt. Abb. 125 zeigt neben den Änderungen der Zugfestigkeit und Dehnung auch die der Kerbzähigkeit bei kaltgewalztem Flußstahl mit 0,07% Kohlenstoff.

Die magnetischen Eigenschaften verändern sich in der Richtung, daß der magnetisierenden Wirkung gewissermaßen ein umso größerer Widerstand entgegengesetzt wird, je stärker die Kaltbearbeitung ist, die das Eisen erfahren hat. Die Koerzitivkraft eines naturharten Walzdrahtes mit 0,07% C und 0,5% Mn beträgt 3,5 Einheiten, dagegen 10 Einheiten, nachdem durch Ziehen der Querschnitt um 70% des ursprünglichen Wertes vermindert worden war. Das Gefüge wird ebenfalls stark verändert, indem die Ferritkörner in der Richtung der Kaltbearbeitung verzerrt werden (Abb. 126).

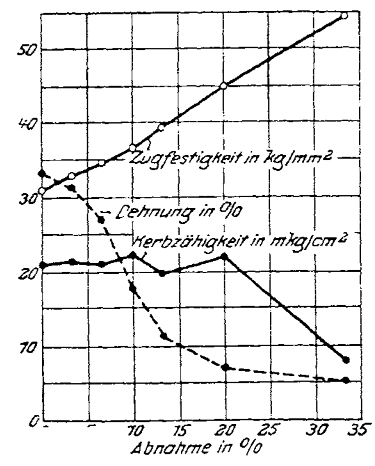


Abb. 125. Eigenschaften von kaltgewalztem Flußstahl (0,07% C) in Abhängigkeit von der Querschnittsabnahme (Pomp).

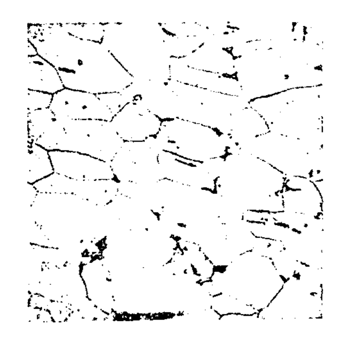


Abb. 126. Kaltbearbeitungsstruktur bei Eisen mit 0,05% C. Ferritkörner gestreckt.

Durch Ausglühen bei mindestens 520° lassen sich die durch Kaltbearbeitung veränderten Eigenschaften wieder auf ihre ursprünglichen Werte zurückführen. Abb. 127 zeigt für die Zugfestigkeit und Dehnung, in welchem Maße mit wachsender Temperatur diese Rückkehr erfolgt. Gleichzeitig mit den normalen mechanischen Eigenschaften kehren auch die verzerrten Ferritkörner wieder in die normale polygonale Form zurück.

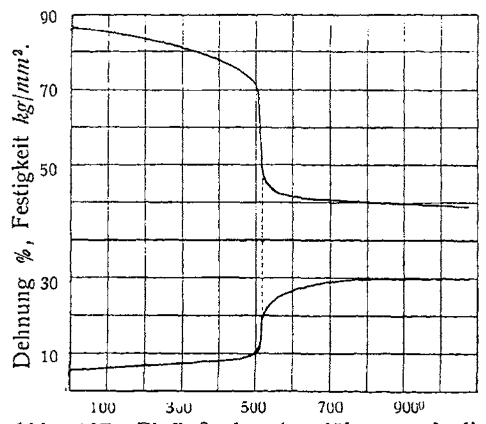


Abb. 127. Einfluß des Ausglühens auf die mechanischen Eigenschaften des kaltbearbeiteten Eisens (C 0,08, Mn 0,39, P 0,059, S 0,056.)

Annähernd reines Eisen besitzt in hohem Maße die Eigenschaften der Schmiedbarkeit und Schweißbarkeit. Die Gießbarkeit wird etwas durch den hohen Schmelzpunkt und das Lösungsvermögen für Gase beeinträchtigt. Auch ist die Schneidbarkeit nicht sehr günstig, da infolge der außerordentlich hohen Dehnbarkeit und Plastizität das Metall sich an dem Schneidwerkzeug festsetzt und dessen gleichmäßiges Arbeiten behindert.

3. Einfluß der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften des Stahls.

Glühen. Gegossener Stahl hat nach langsamem Erkalten grobes, sog. Gußgefüge, das ihn spröde macht. Durch die Warmverarbeitung, Walzen, Hämmern, Pressen, wird es mehr oder weniger stark verfeinert, je nach dem Grad der Verarbeitung und nach dem Temperaturverlauf. Eine weitere Verfeinerung kann durch Glühen bei bestimmten, der Zusammensetzung des Stahls angepaßten Temperaturen erzielt werden. Die Glühtemperaturen müssen etwas über den Umwandlungspunkten A_3 (780—900°) der Stähle liegen. Wird mit dem Ausglühen nur eine Beseitigung

der von der Warmverarbeitung herrührenden inneren Spannungen angestrebt, so genügen schon wesentlich niedrigere Wärmegrade. Durch anhaltendes Glühen bei hoher Temperatur wird der Stahl wieder spröde, indem sich grobe Krystalle bilden, die bei der Beanspruchung, besonders wenn sie stoßweise erfolgt, der Trennung einen geringeren Widerstand entgegensetzen als ein feinkörniges Gefüge. Durch Vergüten kann überhitzter Stahl wieder verbessert werden.

Härten. Unter Härten versteht man das Abschrecken eines Stahles im Zustande der festen Lösung, wobei der sehr harte Gefügebestandteil Martensit entsteht. Zur Härtung ist eine bestimmte Mindestgeschwindigkeit des Temperaturabfalles notwendig. Sie wird als kritische Abkühlungsgeschwindigkeit bezeichnet. Als Abschreckmittel verwendet man in der Regel Wasser oder Öl; bei manchen legierten Sonderstählen genügt Abkühlung an der Luft. Ist besonders rasche Abkühlung erforderlich, so schreckt man in strömendem Wasser ab. Die Härtetemperatur hängt in erster Linie von der Zusammensetzung des Stahles ab. Bei den untereutektischen Stählen ist Überführung in den Zustand der festen Lösung durch Erhitzen über den Umwandlungspunkt Ac_3 erforderlich. Durch Abschrecken wird der Zerfall der Lösung, der bei langsamer Abkühlung eintreten würde, verhindert. Bei den eutektoiden und übereutektoiden Stählen ist nur Erhitzen über Ac_1 nötig. In Abb. 128 ist die Lage der Ac_3- bzw. Ac_1-Punkte durch die Linie GSK gegeben. Für die praktische Durchführung der Härtung ist die etwas höher liegende Linie $a-b$ maßgebend. Die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit ist für einen eutektischen Kohlenstoffstahl etwa 100—120° in der Sekunde. Von der kritischen Abkühlungsgeschwindigkeit des verwendeten Stahls hängt es ab, ob ein Werkstück sich beim Abschrecken nur in den äußeren Schichten oder durch den ganzen Querschnitt hindurch härtet. Naturgemäß vollzieht sich der Temperaturabfall an der Oberfläche schneller als im Innern; bei großem Querschnitt bzw. großer Masse des zu härtenden Stückes wird daher in einem gewissen Abstande von der Oberfläche die Abkühlungsgeschwindigkeit geringer sein als die kritische, so daß eine Härtung nicht mehr stattfindet. Die Abkühlungsgeschwindigkeit ist auch abhängig vom Abschreckmittel und seiner spezifischen Wärme. Wasser kühlt rascher als Öl, strömendes Wasser rascher als ruhendes, kaltes rascher als warmes. Dem Härten folgt in vielen Fällen, besonders bei Werkzeugen, ein sog. Anlassen, bestehend in einer mäßigen Erwärmung bis auf höchstens 300°. Es wird damit eine Beseitigung oder wenigstens Minderung der durch das Abschrecken entstandenen inneren Spannungen und eine Erhöhung der Zähigkeit des Werkstücks bezweckt. Ein altes, bei kleineren Werkzeugen, wie Meißel u. dgl., auch heute noch vielfach geübtes Verfahren des Anlassens besteht darin, daß man das Werkstück an der für die Härte in Betracht kommenden Stelle blank schabt und dann die Färbung beobachtet, die sie bei der Erhitzung an der Luft annimmt (gelb 230°, purpur 275°, blau 300°). Genauer läßt sich die Anlaßtemperatur durch Eintauchen des Stücks in entsprechend vorgewärmte Bäder (Öl, Salze, Blei) einhalten. In dieser Weise werden in der Regel größere Werkzeuge oder solche von komplizierter Form sowie Maschinenteile angelassen. In Abb. 129 ist die Wirkung des Anlassens auf die Härte dargestellt. Bei dem Kohlenstoffstahl von ungefähr eutektoider Zusammensetzung (Kurve *1*), der nach dem Abschrecken von 800° aus Martensit mit der Sprunghärte 34,5 bestand, bleibt die Härte fast unverändert bis 250°, sinkt dann zwischen 300 und 400° rasch bis auf 23, während

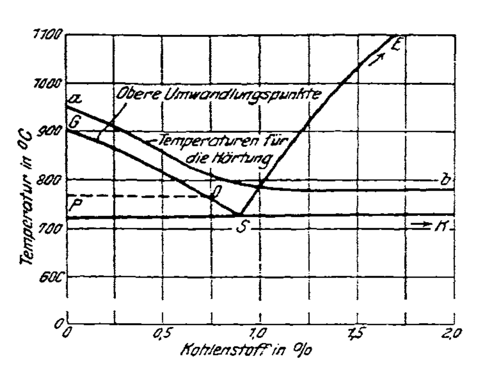


Abb. 128. Härtetemperatur der Kohlenstoffstähle bei mittlerer Stückgröße.

höhere Anlaßtemperaturen die Härte nicht mehr erheblich ändern. Schreckt man kohlenstoffreichere Stähle bei besonders hoher Temperatur in Eiswasser ab, so entsteht ein Gemisch von Martensit und weicherem Austenit. Beim Anlassen werden derartige Stähle zunächst härter, indem der weichere Austenit in Martensit übergeht. Kurve *2* gibt die Härteänderungen beim Anlassen wieder für einen Stahl, dessen Gefüge aus $^2/_3$ Austenit und $^1/_3$ Martensit bestand, nachdem er von 1050⁰ in Eiswasser abgeschreckt war (MAURER, *Metallurgie* **6**, 33).

Beim Abschrecken weichen Stahls tritt keine wesentliche Härtung, sondern nur eine Änderung der Festigkeitseigenschaften ein. Abb. 130 gibt die Spannungs-

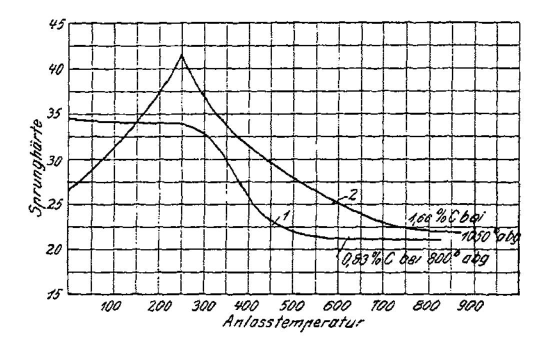


Abb. 129. Abhängigkeit der Härte von der Anlaßtemperatur.

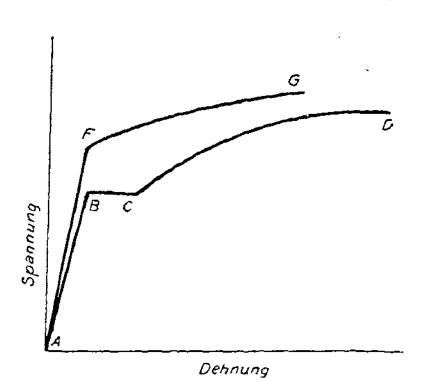


Abb. 130.
Einfluß des Abschreckens auf die Spannungs-Dehnungs-Kurve von schmiedbarem Eisen.
ABCD: Naturhartes Eisen;
AFG: Oberhalb Ac_3 abgeschrecktes Eisen.

Dehnungs-Kurve eines von 950⁰ langsam abgekühlten neben der eines in Wasser abgeschreckten Eisens. Bei dem langsam abgekühlten Eisen wird der Fließvorgang durch einen horizontalen Teil *BC* der Kurve dargestellt, bei dem abgeschreckten wird das Überschreiten der Elastizitätsgrenze lediglich durch einen Knick *F* bezeichnet (LEDEBUR). Durch Erhitzen einer abgeschreckten Probe, auf etwa 600⁰ und höher, werden die ursprünglichen Eigenschaften annähernd wieder hergestellt.

Vergüten. Das sog. Vergüten hat Ähnlichkeit mit dem Härteverfahren, bezweckt aber nicht eine Härtung, sondern nur eine Verbesserung der Festigkeitseigenschaften des Werkstoffs, die durch Gefügeumwandlung und Kornverfeinerung erreicht wird. Man erhitzt wie beim Härten bis über den Ac_3-Punkt und kühlt dann in Öl, warmem oder kaltem Wasser ab. Die Wahl des Abschreckmittels hängt von Art und Zusammensetzung des Stahls und seiner Empfindlichkeit gegenüber den bei rascher Temperaturänderung auftretenden Spannungen ab. Kaltes Wasser eignet sich nur für weniger empfindliche Stähle. Es kommt in Betracht, daß ein Vergüten vielfach mit recht großen Stücken vorgenommen wird, in denen gefährlichere Spannungen hervorgerufen werden als in kleinen Stücken. Andererseits muß aber die für wirksames Vergüten erforderliche Abkühlungsgeschwindigkeit erzielt werden. (Kritische Abkühlungsgeschwindigkeit s. Härten.) Für große Stücke, bei denen naturgemäß die inneren Partien langsam erkalten, ist es von Wichtigkeit, daß der verwendete Stahl eine kleine kritische Abkühlungsgeschwindigkeit hat. Dieser Forderung kann durch entsprechende Legierungen bis zu einem gewissen Grade entsprochen werden. Zusätze von Nickel, Chrom, Wolfram setzen die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit herab.

Beim Vergüten folgt dem Abschrecken ein Anlassen, u. zw. bei höherer Temperatur als beim Härten. Sie liegt im allgemeinen zwischen 500 und 700⁰ und hängt von der Art des Stahles und den gewünschten Festigkeitseigenschaften ab. In Abb. 131 sind die Festigkeitseigenschaften eines vergüteten Chromnickelstahls in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur dargestellt. An anderer Stelle (s. Abb. 122,

S. 158) wurde gezeigt, daß die Zähigkeit des Stahls bei großer Kälte sehr gering ist. Durch Vergüten kann sein Verhalten in dieser Hinsicht verbessert werden. In Abb. 132 sind die Kerbzähigkeiten eines vergüteten und eines nur geglühten Chromnickelstahls bei Temperaturen zwischen -200^0 und $+500^0$ wiedergegeben. Der vergütete Chromnickelstahl weist bei -75^0 noch dieselbe Kerbzähigkeit auf, die der geglühte Stahl bei gewöhnlicher Temperatur hat.

Das Erhitzen für das Vergüten sowie für das Anlassen, auch Nachglühen genannt, erfolgt bei größeren Stücken meist in Herdöfen oder Tieföfen. Eine im offenen Feuer sich bildende Oxydhaut hat beim Vergüten wenig zu besagen, weil ja nicht eine Härtung der Oberfläche bezweckt wird und vergütete Stücke in der Regel bearbeitet werden, wobei die Oxydschicht fortfällt.

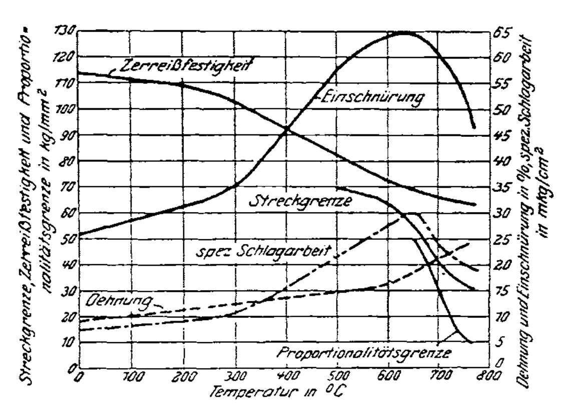


Abb. 131.
Veränderungen der Festigkeitseigenschaften eines *Cr-Ni*-Stahles durch Vergütung.

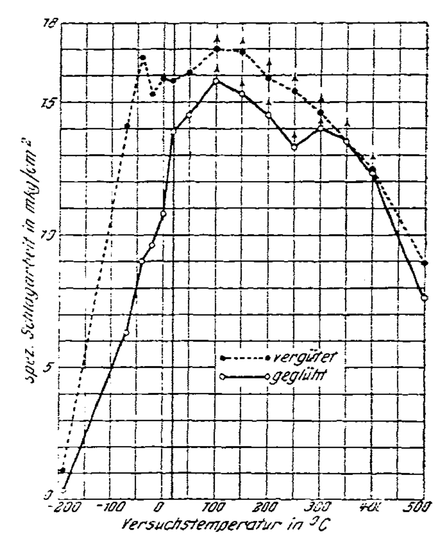


Abb. 132. Kerbzähigkeit eines *Cr-Ni*-Stahles (0,23 % *C*, 0,78 % *Cr*, 2,75 % *Ni*) in Abhängigkeit von der Temperatur.

4. Einfluß der Zusammensetzung auf die Eigenschaften des Stahls.

Die Veränderungen, welche das Eisen durch die Aufnahme anderer Körper erfährt, sind sehr verschieden, je nachdem letztere allein oder zu mehreren gleichzeitig auftreten. Zum Verständnis dieser Wirkungen sei eine kurze Übersicht über die Art und Form des Vorkommens der verschiedenen Zusätze im Eisen gegeben.

Aus den früher beschriebenen Zustandsdiagrammen geht hervor, wie die Legierungen des Eisens mit anderen Elementen aufgebaut sind, wenn letztere allein vertreten sind. Es ließen sich hierbei verschiedene Gruppen unterscheiden. Diejenigen Elemente, die vollständig in metallische Lösung übergehen, bilden keine besonderen Gefügebestandteile. Wohl kann der Ferrit in der Art seiner Ausbildung, also insbesondere in seiner Korngröße, verändert werden, jedoch sind diese Veränderungen stetig, ebenso wie auch die übrigen Eigenschaften stetig verändert werden. Zu dieser Gruppe von Elementen gehören Mangan, Nickel, Vanadium, zu einem Teil auch Chrom und Wolfram. Eine andere Gruppe von Elementen ist nur beschränkt löslich oder unlöslich im festen Eisen. Diese bilden besondere Gefügebestandteile, meist Verbindungen, die als solche in der Metallmasse verteilt sind. Zu diesen gehören die Verbindungen FeS, Fe_3P, Fe_3C, $FeSi$, FeO. Die Wirkung dieser Körper ist nicht nur abhängig von ihrer Menge, sondern auch von der Form und Verteilung innerhalb der Metallmasse. Die gleiche Kohlenstoffmenge kann sehr verschieden wirken, je nachdem die Zementitteilchen in Form feiner verstreuter Körnchen oder als zusammenhängendes, grobes Netz den Ferrit durchsetzen.

Werden dem Eisen mehrere Körper zugefügt, so treten häufig Umsetzungen ein, namentlich wenn das Metall noch flüssig ist. Die Reaktionen erfolgen allgemein

in der Weise, daß neue Verbindungen entstehen, die in dem Metallbade weniger löslich sind als die aufeinander wirkenden Zusätze. Für die Stahldarstellung sind am wichtigsten die folgenden Umsetzungen zwischen Eisenoxydul und Eisensulfid einerseits mit Mangan, Silicium und Kohlenstoff andererseits:

1. $FeO + Mn = Fe + MnO$
2. $2\,FeO + Si = 2\,Fe + SiO_2$
3. $FeO + C = Fe + CO$
4. $FeS + Mn = Fe + MnS$.

Im allgemeinen sind die Konzentrationen der aufeinander wirkenden Körper im Eisenbade sehr gering und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei den Herstellungsverfahren ist die Zeit zur Durchführung dieser Umsetzungen beschränkt, so daß letztere niemals bis zum Gleichgewichtszustande fortschreiten. Die im Eisenbad unlöslichen Reaktionsprodukte MnO, SiO_2, MnS müßten sich entsprechend ihrem geringeren *spez. Gew.* an der Oberfläche des Eisenbades ansammeln, doch bedarf auch dieser Vorgang, wie jedes Absetzen eines Niederschlags, einer gewissen Zeit, die meist nicht zur Verfügung steht, so daß das Bad von den mechanisch eingemengten Oxyden und Sulfiden nicht vollständig befreit ist. Dasselbe gilt für das nach Reaktion 3 gebildete Kohlenoxyd, welches im Innern des erstarrten Eisens Hohlräume bildet. Die Schmiedbarkeit, Hämmerbarkeit und Schweißbarkeit des Eisens werden im allgemeinen durch den Zusatz von irgend welchen Fremdkörpern ungünstig beeinflußt. Je mehr von diesen eintreten, umso größere Vorsicht ist bei den Formgebungsarbeiten geboten. Durch geringe Zusätze an Fremdkörpern werden Festigkeit und Härte erhöht, während die Dehnung abnimmt. Auch diese Wirkungen sind abhängig von der Art und Menge der gleichzeitig vorhandenen Fremdkörper sowie ihrer Form und Verteilung; keinesfalls aber lassen sich auf Grund der chemischen Zusammensetzung, wie dies früher wohl versucht worden ist, die Festigkeitseigenschaften errechnen. Man kann nur auf Grund praktischer Erfahrung, bei genau gleichbleibender Herstellungsweise geschmiedeten oder gewalzten Eisens den Einfluß von Zusätzen, wie *C*, *Si*, *Mn*, schätzen oder schließlich auch eine empirische Annäherungsformel dafür aufstellen.

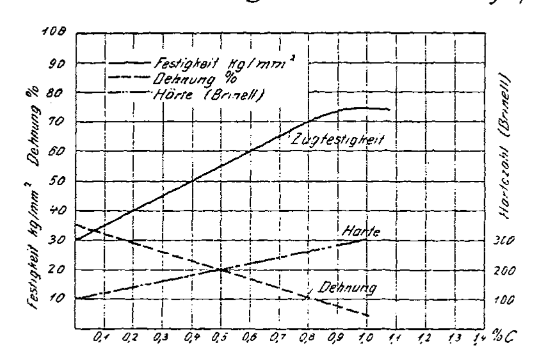


Abb. 133.
Mechanische Eigenschaften der Kohlenstoffstähle im naturharten Zustande.

a) Einfluß des Kohlenstoffs, Kohlenstoffstähle. Während reines Eisen außerordentlich leicht schmiedbar ist, nimmt diese Eigenschaft mit wachsendem Kohlenstoffgehalt ab, und übereutektoide Stähle (Kohlenstoffgehalt 0,9 – 1,7 %) können nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln geschmiedet werden. Das gleiche gilt für die Hämmerbarkeit.

Die Festigkeit (vgl. Abb. 133) geschmiedeter und langsam abgekühlter Stähle nimmt ungefähr proportional dem Kohlenstoffgehalt zu und erreicht bei etwa 0,9 % einen Höchstwert von etwa 75 kg/mm^2; ähnlich verhält sich die Fließgrenze. Die Härte nimmt ungefähr im gleichen Maß zu wie die Zugfestigkeit; jedoch erreicht sie nicht wie diese einen Höchstwert bei 0,9 %, sondern steigt weiter mit dem Kohlenstoffgehalt. Die Bruchdehnung nimmt proportional dem Kohlenstoffgehalt ab.

In Abb. 134 ist das *spez. Gew.*, in Abb. 135 sind die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Kohlenstoffstähle dargestellt (Levin und Dornhecker, Gumlich). Das *spez. Gew.* nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab. Der elektrische Leitungswiderstand der langsam abgekühlten Legierungen steigt um 0,060 Ohm/m/mm^2 für je 1 % *C*. Dabei scheint die Kurve von 1 % *C* ab langsamer zu steigen, woraus Gumlich schließt, daß der freie Zementit sich in elektrischer Beziehung anders verhält als der Zementit des Perlits. Die Koerzitivkraft

nimmt mit wachsendem Kohlenstoffgehalt ebenfalls zu, u. zw. läßt sich auch hier der erwähnte Knick in der Nähe von 1% *C* beobachten.

Die in den Abb. 133, 134, 135 wiedergegebenen Zahlenwerte gelten für geschmiedete und hierauf langsam abgekühlte Stähle. Diesen Zustand pflegt man als Naturhärte des Stahls zu bezeichnen. Werden diese Legierungen von einer oberhalb ihrer Umwandlungspunkte gelegenen Temperatur rasch abgekühlt (abgeschreckt), so werden Festigkeit und Härte, elektrischer Leitungswiderstand und Koerzitivkraft

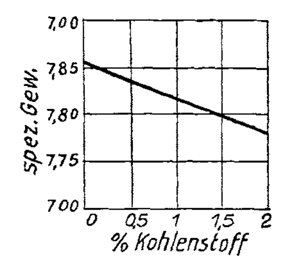


Abb. 134.
Spez. Gew. der Kohlenstoffstähle.

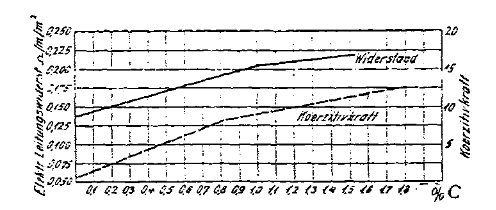


Abb. 135.
Elektrische und magnetische Eigenschaften der Kohlenstoffstähle.

erhöht, die Dehnung und das *spez. Gew.* erniedrigt. Diese Eigenschaft der Stähle wird Härtbarkeit genannt. In Abb. 136 sind die wichtigsten Zahlenwerte, aus denen der Vorgang der Härtung ersichtlich ist, wiedergegeben (Benedicks, Gumlich).

Wenn auch das kohlenstoffarme Eisen durch Abschrecken eine nachweisbare Härtesteigerung erfahren kann, so ist doch letztere nicht bedeutend genug, um eine technische Verwertung zu finden. Dagegen wächst die durch Abschrecken bewirkte Härtesteigerung rasch mit dem Kohlenstoffgehalt. Früher unterschied man im technischen Sprachgebrauch die nicht härtbaren Eisen-Kohlenstoff-Legierungen von den härtbaren und bezeichnete erstere als Schmiedeeisen, letztere als Stahl. Neuerdings ist man dazu übergegangen, sämtliche schmiedbaren Eisenlegierungen als Stahl zu bezeichnen, selbst wenn ihre Härtbarkeit nur gering ist. Die Härte abgeschreckter Eisen-Kohlenstoff-Legierungen ist in Abb. 136 nach Versuchen von Benedicks und Brinell graphisch dargestellt. Ein Vergleich dieser Werte mit denjenigen naturharter Stähle (Abb. 133) läßt erkennen, daß die härtende Wirkung des Kohlenstoffs bei abgeschreckten Stählen weit größer ist als bei langsam abgekühlten Stählen. Die Zugfestigkeit steigt ähnlich an wie die Härte.

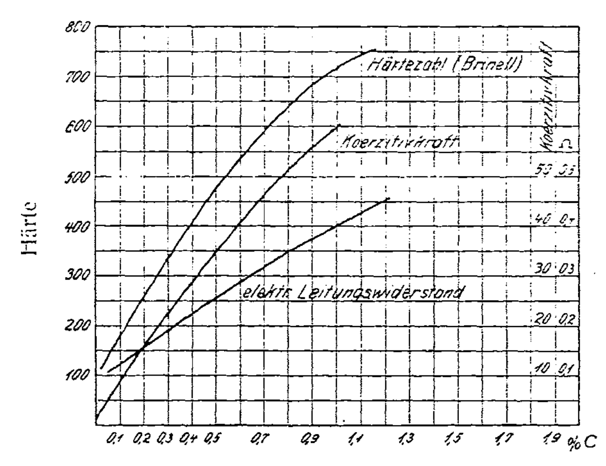


Abb. 136. Härte, elektrischer Leitungswiderstand und Koerzitivkraft abgeschreckter Kohlenstoffstähle.

b) Einfluß des Schwefels. Die Schmiedbarkeit des Eisens wird durch Schwefel sehr stark beeinträchtigt. Bereits bei 0,2% *S* zerfällt das Material unter der Bearbeitung bei Rotglut (Rotbruch). Tritt zu schwefelhaltigem Eisen Mangan hinzu, so setzt sich ein Teil des Schwefeleisens mit dem Mangan zu Mangansulfid um, dessen Gegenwart nicht so schädlich ist wie diejenige des Schwefeleisens. Manganhaltiges Eisen ist bei 0,15—0,2% *S* noch mit Vorsicht schmiedbar. Auch die Schweißbarkeit wird durch Schwefel vermindert, ebenso die Härtbarkeit. Letztere ist

sogar derart empfindlich, daß der Schwefelgehalt der Kohlen eines Schmiedefeuers, in dem ein Stahl zwecks Härtung angewärmt wird, zu Härtefehlern führen kann.

Die Festigkeitseigenschaften werden nicht direkt beeinflußt, solange der Schwefelgehalt unter demjenigen bleibt, der Rotbruch hervorruft. Jedoch liegt bei Schwefelgehalten über 0,1% immer die Gefahr vor, daß Entmischungen (Seigerungen) eintreten. Diese bewirken eine Anreicherung des Schwefels in denjenigen Teilen der Gußstücke, an denen das Metall bis zuletzt flüssig war. An diesen Stellen kann der Schwefelgehalt bis auf das Doppelte und Dreifache steigen und dann durch die häufige Unterbrechung des Gefüges Sprödigkeit hervorrufen.

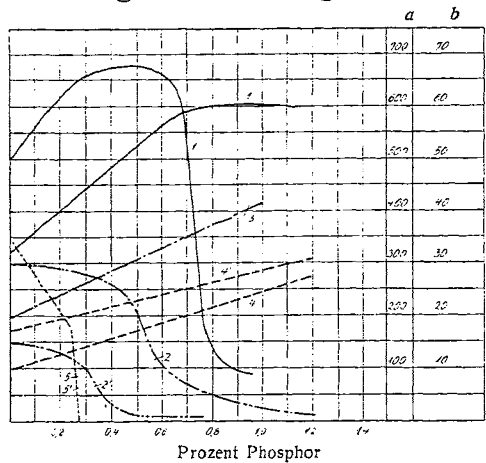


Abb. 137. Einfluß des Phosphors auf die Eigenschaften des schmiedbaren Eisens.

1 Zugfestigkeit des ausgeglühten Materials in *kg/mm²*
1' Zugfestigkeit des abgeschreckten Materials in *kg/mm²*
2 Dehnung des ausgeglühten Materials in %
2' „ „ abgeschreckten „ „ %
3 Elastizitätsgrenze des ausgeglühten Materials in *kg/mm²*
4 Härte des ausgeglühten Materials nach BRINELL
4' „ „ abgeschreckten „ „ „
5 Kerbzähigkeit des ausgeglühten Materials in *mkg/cm²*
5' Kerbzähigkeit des abgeschreckten Materials in *mkg/cm²*

Maßstab: *a* Härte;
b Zugfestigkeit, Elastizitätsgrenze, Dehnung, spezifische Schlagarbeit.

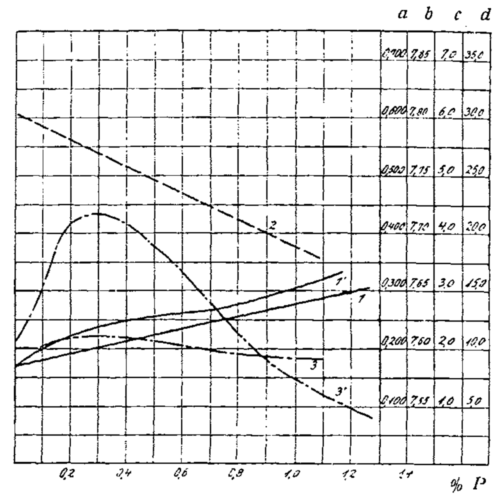


Abb. 138.
Einfluß des Phosphors auf die Eigenschaften des schmiedbaren Eisens.

1 Elektrischer Leitungswiderstand Ohm/*m/mm²*, langsam abgekühltes Material.
1' Elektrischer Leitungswiderstand Ohm/*m/mm²*, rasch abgekühltes Material.
2 *Spez. Gew.*, langsam abgekühltes Material.
3 Koerzitivkraft, langsam abgekühltes Material.
3' „ abgeschrecktes Material.

Maßstab: *a* Elektrischer Leitungswiderstand;
b *Spez. Gew.;*
c Koerzitivkraft für langsam abgekühltes Material;
d Koerzitivkraft für abgeschrecktes Material.

c) Einfluß des Phosphors. Der Phosphor war von jeher gefürchtet als die Ursache des Kaltbruches, d. h. Sprödigkeit bei gewöhnlicher Temperatur; die Schmiedbarkeit wird dagegen kaum beeinflußt, solange der Phosphorgehalt unter 1,5% bleibt.

In Abb. 137 sind einige charakteristische Kurven über den Einfluß des Phosphors auf die mechanischen Eigenschaften wiedergegeben (D'AMICO).

Die Elastizitätsgrenze wächst mit dem Phosphorgehalt. Die Zugfestigkeit der ausgeglühten Legierungen steigt ungefähr linear an und erreicht einen Wert von etwa 60 *kg/mm²* bei 0,8% *P*. Bei weiterer Steigerung des Phosphorgehalts ändert sich die Festigkeit nicht mehr. Abgeschreckte Stähle erreichen ihren Höchstwert mit 67 *kg/mm²* bereits bei 0,4% *P*; hierauf fällt die Festigkeit rasch, um bei 0,8% *P* nur noch 10—15 *kg/mm²* zu betragen. Die Dehnung des ausgeglühten Materials sinkt zunächst nur wenig, u. zw. auf 27% bei 0,4% *P*. Hierauf findet ein rasches Sinken auf 10% statt, während der Phosphorgehalt nur von 0,4 auf 0,6 %

zunimmt. Oberhalb 1% P ist die Dehnung praktisch gleich Null. Ähnlich ist der Verlauf der Dehnungskurve abgeschreckter Stähle; nur ist hier bereits bei 0,5% P die Dehnung fast Null geworden. Es zeigt sich also, daß die Einwirkung des Phosphors auf die Festigkeitseigenschaften bei abgeschreckten Materialien weit stärker ausgeprägt ist als bei langsam abgekühlten. Die Kerbzähigkeit nimmt mit wachsendem Phosphorgehalt bis 0,2 erst langsam, dann sehr rasch ab und ist bei 0,3% P gleich Null: das Material ist vollständig spröde. Ein Unterschied zwischen abgeschrecktem und langsam abgekühltem Material ist nicht festzustellen. Kohlenstoffreichere Stähle sind noch nicht eingehend untersucht; doch wirkt der Phosphor ähnlich wie bei kohlenstoffarmen Stählen, u. zw. bereits bei wesentlich niedrigeren Gehalten.

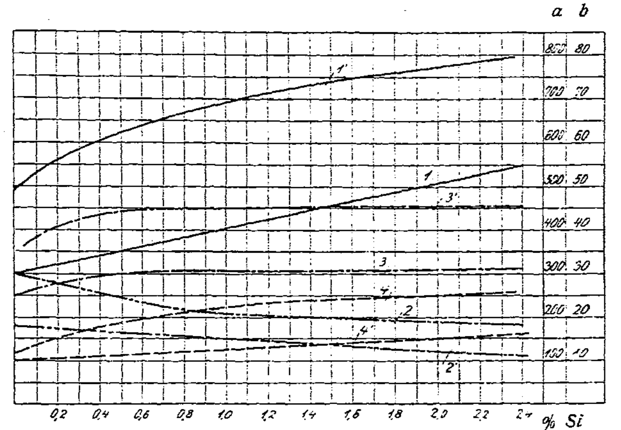


Abb. 139. Einfluß des Siliciums auf die mechanischen Eigenschaften des schmiedbaren Eisens.

1 Zugfestigkeit des ausgeglühten Materials in kg/mm^2
1' " " abgeschreckten " " "
2 Dehnung " ausgeglühten " " %
2' " " abgeschreckten " " %
3 Fließgrenze " ausgeglühten " " kg/mm^2
3' " " abgeschreckten " " "
4 Härte " ausgeglühten " nach Brinell
4' " " abgeschreckten " " "

Maßstab: *a* Härte;
b Fließgrenze und Zugfestigkeit kg/mm^2; Dehnung %.

Abb. 138 gibt die entsprechenden Kurven für *spez. Gew.*, elektrischen Leitungswiderstand und magnetische Eigenschaften, ebenfalls auf Grund der Versuche von d'Amico wieder. Der elektrische Leitungswiderstand nimmt ungefähr proportional dem Phosphorgehalt zu. Das *spez. Gew.* nimmt von 7,81 bei phosphorfreiem Material auf etwa 7,67 bei 1,2% P ab. Die Koerzitivkraft ändert sich bei ausgeglühtem Material nicht erheblich; dagegen steigt sie bei abgeschrecktem Material zunächst von 12 auf 23 bei einer Steigerung des Phosphorgehalts von 0 auf 0,3, um dann rasch auf sehr geringe Werte zu sinken.

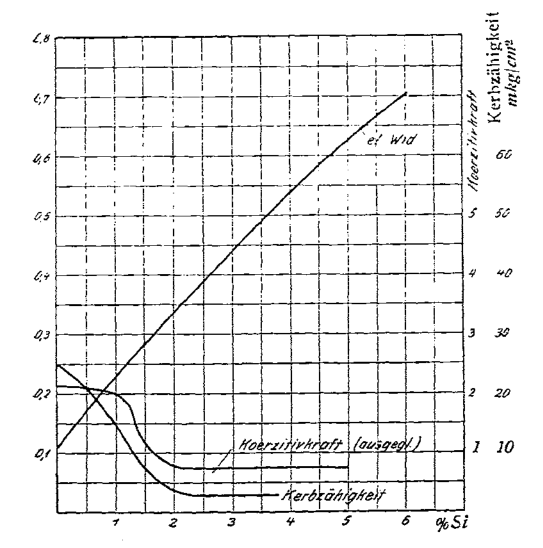


Abb. 140. Einfluß des Siliciums auf Zähigkeit, elektrische und magnetische Eigenschaften des schmiedbaren Eisens.

d) Einfluß des Siliciums, Siliciumstähle. Die Schmiedbarkeit des Eisens nimmt mit steigendem Siliciumgehalt rasch ab. Kohlenstoffarme Stähle sind bis 7% *Si*, kohlenstoffreichere bis 5% *Si* schmiedbar. Ist gleichzeitig Sauerstoff vorhanden, so bildet sich nach Gleichung 2 auf S. 164 Kieselsäure. Diese Wirkung macht das Silicium wertvoll für Desoxydationszwecke, jedoch nur in Verbindung mit anderen Stoffen, z. B. Mangan, da die Kieselsäure in fein verteilter Form das Metall durchsetzt und dieses brüchig macht (Faulbruch).

Der Einfluß des Siliciums auf die mechanischen Eigenschaften des Stahls ergibt sich aus den Abb. 139 und 140 (Paglianti, *Metallurgie* **9**, 217). Die Fließ-

grenze und Festigkeit kohlenstoffarmer Stähle steigen mit dem Siliciumgehalt an, u. zw. bei den abgeschreckten Stählen rascher als bei den langsam abgekühlten. Die hohe Elastizitätsgrenze abgeschreckter Siliciumstähle macht diese besonders für die Herstellung von Federn geeignet. Bei kohlenstoffreicheren Stählen ist die Wirkung des Siliciums auf die mechanischen Eigenschaften weniger stark ausgeprägt (GUILLET, Aciers spéciaux, Paris, Dunod). Von besonderer Wichtigkeit sind kohlenstoffarme Siliciumstähle für die elektrotechnische Industrie infolge ihrer besonderen magnetischen und elektrischen Eigenschaften. Der elektrische Leitungswiderstand steigt ungefähr linear mit dem Siliciumgehalt an und ist unabhängig von der Wärmebehandlung (vgl. Abb. 140). Die Koerzitivkraft ausgeglühter Siliciumstähle bleibt bis etwa 1% *Si* wenig verändert, nimmt dann rasch ab, um bei 2% *Si* auf etwa 0,7 zu sinken, einen Wert, der durch weiteren Siliciumzusatz nicht mehr wesentlich verändert wird. Zur Herstellung von Dynamoblechen, die bei hohem elektrischen Leitungswiderstand nur geringe Koerzitivkraft besitzen dürfen, ist dieses Material besonders geeignet. Indessen erhält es die günstigen Eigenschaften nur durch geeignetes Ausglühen (GUMLICH, *Fer.* **10**, 33). Beispiele für die Zusammensetzung und Anwendungsgebiete verschiedener Siliciumstähle sind in der Tabelle S. 175 wiedergegeben.

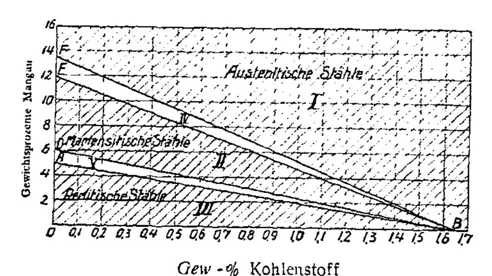


Abb. 141. Gefügediagramm der Manganstähle nach GUILLET.

e) Einfluß des Mangans, Manganstähle. Das Mangan vermag, ebenso wie das Silicium, Eisenoxydul zu zerlegen und hierdurch als Desoxydationsmittel zu dienen. Die Wirkung des Mangans ist in hohem Maße abhängig von der Menge des gleichzeitig vorhandenen Kohlenstoffs. Die Verhältnisse lassen sich am besten an Hand des Gefügediagramms (Abb. 141) übersehen (GUILLET). In diesem sind als Abszissen Prozente Kohlenstoff, als Ordinaten Prozente Mangan eingetragen. Der Punkt *B* (1,65% *C*) wird durch die Geraden *BA*, *BD*, *BE* und *BF* mit den Mangangehalten 5, 6, 12 und 13,5% verbunden. Diese Linien teilen die Koordinatebene in 5 Felder ein. Irgend eine Legierung, deren Zusammensetzung durch einen Punkt im Innern des Dreiecks *III* (*ABO*) dargestellt wird, besteht, normale Abkühlungsverhältnisse vorausgesetzt, aus einem Gemisch von Perlit mit Ferrit oder Zementit, je nach dem Kohlenstoffgehalt. Die Stähle des Feldes *II* bestehen aus Martensit, diejenigen des Feldes *I* aus Austenit. Die Grenzfelder *IV* und *V* weisen Übergangsstrukturen auf, entsprechen also solchen Legierungen, die gleichzeitig Gefügebestandteile zweier benachbarter Felder aufweisen. Die mechanischen Eigenschaften der Manganstähle sind nun verschieden, je nachdem die Legierung dem einen oder anderen Strukturfeld angehört.

Die perlitischen Stähle besitzen Festigkeiten, wie sie durch den Kohlenstoffgehalt bedingt sind; nur liegen sie infolge des Mangangehalts höher. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Härte. Die Dehnung ist normal, ebenso die Kerbzähigkeit. Die martensitischen Stähle besitzen sämtlich hohe Härte und Festigkeit; dagegen sind sie außerordentlich spröde und zeigen keine merkliche Bruchdehnung. Infolge ihrer hohen Härte und Sprödigkeit sind diese Stähle zu Konstruktionszwecken ungeeignet. Auch sind sie nicht schneidbar im gewöhnlichen Sinne, so daß ihre Bearbeitung lediglich mit Hilfe von Schmirgelscheiben bzw. mit besonderen Schneidemetallen (z. B. Widia) erfolgen kann.

Die austenitischen Stähle haben eine geringere Festigkeit und Härte, dabei hohe Dehnung und Kerbzähigkeit. Bemerkenswert ist die niedrige Elastizitätsgrenze dieser Stähle, die bewirkt, daß verhältnismäßig geringe Spannungen bereits bleibende Formveränderungen zur Folge haben. Trotz ihrer geringen Härte lassen sich die

austenitischen Stähle nicht mit Schneidwerkzeugen bearbeiten und müssen daher ebenso wie die martensitischen Manganstähle mit Schleifsteinen bearbeitet werden. Diese Eigenschaft machen die austenitischen Manganstähle besonders wertvoll für solche Konstruktionsteile, die auf Verschleiß beansprucht werden (hochbeanspruchte Schienenteile, Einlagen für Kugelmühlen, Kugeln).

Ihre günstigsten Eigenschaften erhalten diese Manganstähle erst nach geeigneter Wärmebehandlung (HADFIELD, *D. R. P.* 92653 sowie *D. R. P.* 155810). Im wesentlichen beruht die Wärmebehandlung darauf, den Stahl durch Abschrecken bei hoher Temperatur möglichst rein austenitisch und frei von sprödem Martensit oder Troostit zu erhalten.

Zahlenwerte für den Einfluß des Mangans auf die mechanischen Eigenschaften des Stahls sind in Abb. 142 wiedergegeben.

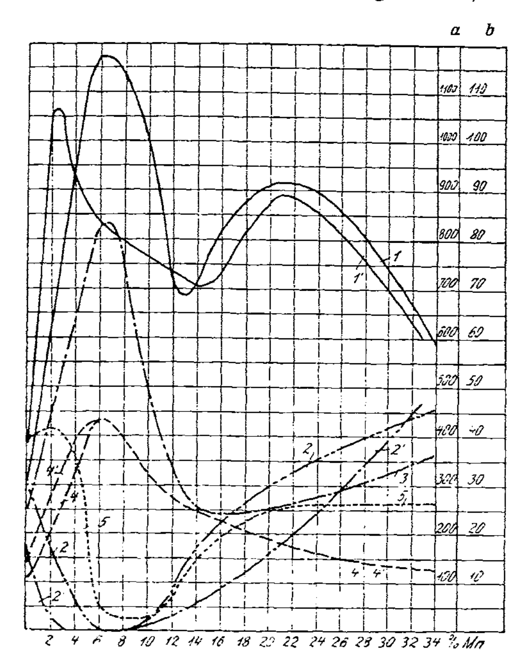


Abb. 142. Einfluß des Mangans auf die mechanischen Eigenschaften des schmiedbaren Eisens.

1 Zugfestigkeit des ausgeglühten Materials in *kg/mm²*
1' Zugfestigkeit des abgeschreckten Materials in *kg/mm²*
2 Dehnung des ausgeglühten Materials in %
2' „ „ abgeschreckten „ „ %
3 Fließgrenze des ausgeglühten Materials in *kg/mm²*
4 Härte des ausgeglühten Materials nach BRINELL
4' „ „ abgeschreckten „ „
5 Kerbzähigkeit des ausgeglühten Materials in *mkg/cm²*

Maßstab: *a* Härte;
b Fließgrenze und Zugfestigkeit *kg/mm²*; Dehnung %; spezifische Schlagarbeit *mkg/cm²*.

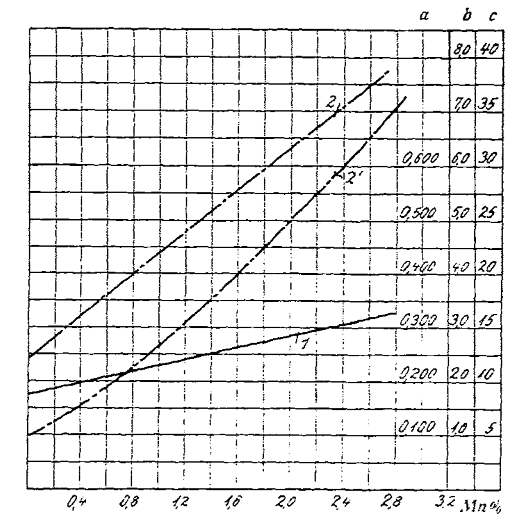


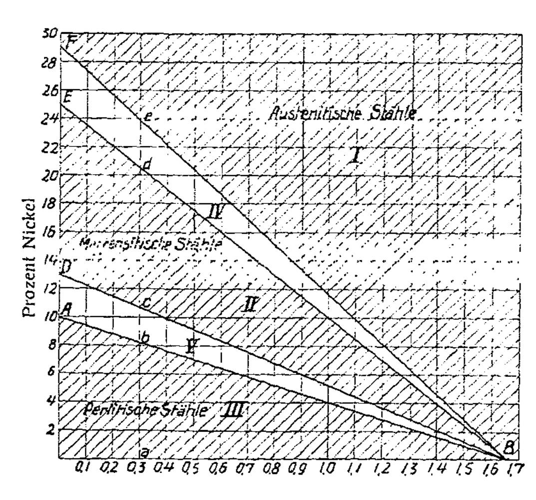
Abb. 143. Einfluß des Mangans auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des schmiedbaren Eisens.

1 Elektrischer Leitungswiderstand des langsam abgekühlten Materials.
2 Koerzitivkraft des langsam abgekühlten Materials.
2' „ „ abgeschreckten Materials.

Maßstab: *a* Elektrischer Leitungswiderstand Ohm/*m mm²*;
b Koerzitivkraft des langsam abgekühlten Materials;
c Koerzitivkraft des abgeschreckten Materials.

In Abb. 143 sind einige Kurven dargestellt, aus denen die Veränderung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften kohlenstoffarmen Eisens durch Mangan hervorgeht. Der elektrische Leitungswiderstand und die Koerzitivkraft wachsen mit dem Mangangehalt. Für die Wärmebehandlung der Manganstähle ist deren Wärmeleitfähigkeit von Bedeutung. Nach Untersuchungen von POTTER (*Stahl u. Eisen* **1909**, 722) beträgt z. B. bei einem Manganstahl mit etwa 14% *Mn* das Wärmeleitungsvermögen nur etwa $^1/_3$ desjenigen von gewöhnlichem Kohlenstoffstahl. Aus diesem Grunde muß zur Vermeidung von Spannungen das Anwärmen von Manganstahl wesentlich langsamer und gleichmäßiger erfolgen als dasjenige gewöhnlicher

Stahlsorten. Manganstähle müssen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur geschmiedet werden; sie soll beim Anwärmen 900° nicht überschreiten. Bei den austenitischen Manganstählen wird die Schmiedbarkeit stark beeinträchtigt, wenn der Kohlenstoffgehalt 1,3% übersteigt. Die günstige Wirkung geringer Manganzusätze auf die Schmiedbarkeit beruht darauf, daß die ungünstige Wirkung des Schwefel- und Sauerstoffgehalts verringert wird. Das Schwindmaß hochmanganhaltigen Stahles ist wesentlich größer als das gewöhnlichen Stahlgusses; es beträgt 2,6%. Der elektrische Widerstand wächst mit dem Mangangehalt (Abb. 143). Mangan-



Prozent Kohlenstoff
Abb. 144. Gefügediagramm der Nickelstähle nach GUILLET.

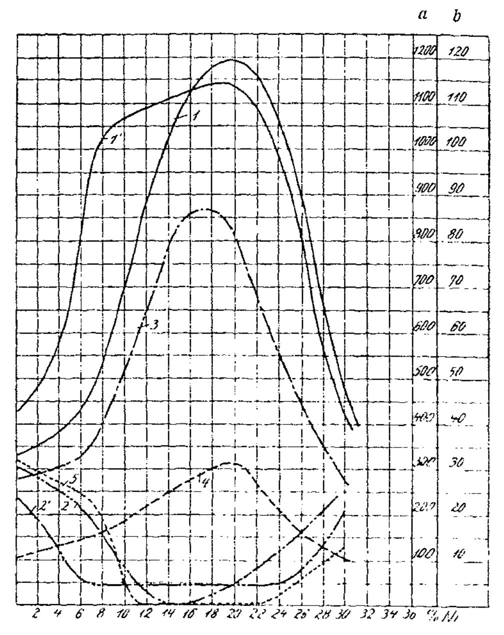


Abb. 145. Einfluß des Nickels auf die mechanischen Eigenschaften des schmiedbaren Eisens.

1 Zugfestigkeit des ausgeglühten Materials in *kg/mm²*
1' Zugfestigkeit des abgeschreckten Materials in *kg/mm²*
2 Dehnung des ausgeglühten Materials in %
2' „ „ abgeschreckten „ „ %
3 Fließgrenze des ausgeglühten Materials in *kg/mm²*
4 Härte des ausgeglühten Materials nach BRINELL
5 Kerbzähigkeit des ausgeglühten Materials in *mkg/cm²*

Maßstab: *a* Härte;
b Zugfestigkeit und Fließgrenze *kg/mm²*; Dehnung %; Kerbzähigkeit *mkg/cm²*.

stähle mit 14% *Mn* haben bei Raumtemperatur einen 8mal größeren Widerstand (0,8 Ω *mm²*) als reines Eisen. Steigerung des Manganzusatzes verringert bei den perlitischen Stählen die Permeabilität und Remanenz und erhöht die Koerzitivkraft und Hysteresis. Die austenitischen Manganstähle sind praktisch unmagnetisch.

f) Einfluß des Nickels, Nickelstähle. Der günstige Einfluß des Nickels auf die mechanischen Eigenschaften des schmiedbaren Eisens wurde zuerst durch die Arbeiten von RILEY, RUDELOFF und GUILLET bekannt. Ähnlich wie bei dem Mangan hängt auch die Wirkung des Nickels von der gleichzeitig vorhandenen Menge Kohlenstoff ab. Abb. 144 gibt das GUILLETsche Gefügediagramm der Nickelstähle wieder. Feld *III* enthält diejenigen Stähle, deren Struktur den gewöhnlichen, langsam abgekühlten Kohlenstoffstählen entspricht und deren Gefüge aus Perlit neben Ferrit oder Zementit besteht. Feld *II* entspricht denjenigen Stählen, deren Gefüge nach normaler Abkühlung aus Martensit besteht, während Feld *I* die sog. polyedrischen Stähle enthält, die nur aus Austenit bestehen und unmagnetisch sind.

Die mechanischen Eigenschaften der Nickelstähle sind nun grundverschieden, je nachdem, welchem der Felder *I*—*III* sie angehören. In Abb. 145 sind die Eigenschaften der Nickelstähle mit 0,1 Kohlenstoff in Abhängigkeit vom Nickelgehalt wieder-

gegeben. Die Zugfestigkeit der geschmiedeten und langsam abgekühlten Stähle (Kurve *1*) steigt zunächst langsam mit dem Nickelgehalt an; sobald dieser 6% beträgt, nähert sich die Zusammensetzung dem Felde der martensitischen Stähle; dementsprechend steigt die Festigkeit außerordentlich rasch an und erreicht bei 20% *Ni* einen Höchstwert von 120 kg/mm^2. Hierauf fällt die Festigkeit wieder auf etwa 40 kg/mm^2 bei 30% *Ni*. Ähnlich verhalten sich die Fließgrenze (Kurve *3*) und Härte (Kurve *4*), während die Dehnungskurve (Kurve *2*) den entgegengesetzten Verlauf nimmt. Die Schlagfestigkeit (Kurve *5*) wird bis 8% *Ni* wenig verändert und fällt sodann praktisch auf Null, um oberhalb 22% *Ni* wieder zu steigen. Es lassen sich demnach 3 Gruppen von Nickelstählen unterscheiden: die perlitischen, ausgezeichnet durch Festigkeitseigenschaften, die denjenigen der Kohlenstoffstähle ähnlich sind, die martensitischen, gekennzeichnet durch hohe Festigkeit und Härte bei großer Sprödigkeit, und die austenitischen mit mittlerer Festigkeit bei gleichzeitiger großer Zähigkeit.

Die Ausdehnung der Nickelstähle durch Wärme ist ebenfalls in hohem Maße vom Nickelgehalt abhängig. Der niedrigste Ausdehnungskoeffizient liegt bei der Legierung mit 36—38% *Ni* (Invarstahl), während die Legierung mit 46% *Ni* einen Ausdehnungskoeffizienten gleich demjenigen des Platins besitzt und Platinit genannt wird (GUILLAUME, *Compt. rend. Acad. Sciences* **1899**). Beispiele für die Zusammensetzung und das Anwendungsgebiet der Nickelstähle sind in der Tabelle S. 175 wiedergegeben.

g) Einfluß des Chroms, Chromstähle. Die Schmiedbarkeit des sehr kohlenstoffarmen Eisens wird durch Chromzusatz kaum verändert; ist jedoch Kohlenstoff vorhanden, wie dies bei den meisten in der Praxis angewendeten Chromstählen der Fall ist, so ist äußerste Vorsicht geboten, da beim Schmieden leicht Risse auftreten. Die Schweißbarkeit im Feuer wird schon durch geringe Chrommengen stark beeinträchtigt; die autogene Schweißung dagegen bietet, auch bei höheren Chromgehalten, keine Schwierigkeit, sofern der Kohlenstoffgehalt des Stahles niedrig ist. Als technisch wichtigste Wirkung des Chroms ist die Härtesteigerung zu betrachten. Die Anwendung der Chromstähle erfolgt daher, wie aus der Tabelle S. 175 hervorgeht, vorzugsweise dort, wo hohe Härte gewünscht wird.

h) Chromnickelstähle. Infolge der außerordentlich günstigen mechanischen Eigenschaften, die ein thermisch richtig behandelter Chromnickelstahl zu erreichen vermag, hat sich dieses Material als Konstruktionsstahl überall dort eingeführt, wo die höchsten Anforderungen an mechanische Widerstandsfähigkeit gestellt werden. Zur Entwicklung seiner günstigsten Eigenschaften bedürfen die aus Chromnickelstahl hergestellten Konstruktionsteile einer der Zusammensetzung angepaßten sorgfältigen Wärmebehandlung, die meist in Ölhärtung mit nachfolgendem Anlassen besteht. Ein für Automobilteile viel benutzter Chromnickelstahl mit 0,25—0,45% *C*, 2,5 bis 2,75% *Ni* und 0,25—5% *Cr*, der im geschmiedeten Zustand eine Festigkeit von 55—75 kg/mm^2 bei 25—15% Dehnung besitzt, kann durch die erwähnte Vergütung eine Festigkeit von 60—100 kg/mm^2 bei einer Dehnung von 12—9% erhalten. Einige charakteristische Chromnickelstahlanalysen sind in der Tabelle S. 176 wiedergegeben.

i) Einfluß des Wolframs. Wolframstähle, Schnellarbeitsstähle. Das Wolfram hat infolge seiner eigenartigen Wirkung auf die Eigenschaften des schmiedbaren Eisens für die Herstellung besonders leistungsfähiger Werkzeugstähle eine entscheidende Bedeutung erlangt. Diese eigentümliche Wirkung läßt sich am besten übersehen, wenn man folgende, in ihren Grundzügen auf OSMOND zurückzuführende Theorie annimmt. Ein Stahl, der gleichzeitig Kohlenstoff und Wolfram enthält, besteht aus 2 Gefügebestandteilen, einer ferritähnlichen festen Lösung und Carbid. Ist nur wenig Wolfram vorhanden, so bildet das Carbid, ähnlich wie bei wolframfreien Stählen, einen Bestandteil des Perlits; sind dagegen größere Wolframmengen zugegen, so ist das Carbid in Form von harten Körnchen in der Grundmasse verteilt. Erhitzt man einen solchen Stahl, so beginnt bei einer bestimmten Temperatur, etwa 800°, das Carbid langsam in feste Lösung überzugehen. Während nun bei

wolframfreiem Stahl die Auflösung von Carbid in sehr kurzer Zeit, etwa nach Ablauf weniger Minuten, beendigt ist, das der betreffenden Temperatur entsprechende Gleichgewicht also rasch erreicht wird, erleidet dieser Vorgang durch die Gegenwart von Wolfram eine sehr starke Verzögerung. Die gleiche Verzögerung tritt während der Abkühlung ein; läßt man einen geschmiedeten Stab an der Luft abkühlen, so unterbleibt die Umwandlung, und der Stahl bleibt hart (Lufthärtung). Um die nötige Menge Carbid in die feste Lösung überzuführen, muß der Stahl wesentlich höher erhitzt werden, am besten in die Nähe der Temperatur des beginnenden Schmelzens, wo die Lösungsgeschwindigkeit des Carbids genügend hoch ist.

Eine weitere Folge der verzögernden Wirkung des Wolframs ist darin zu sehen, daß ein durch Luftkühlung gehärteter Stahl auch dann seine Härte beibehält, wenn er auf Temperaturen erhitzt wird, bei denen gewöhnlicher Kohlenstoffstahl durch Anlassen völlig weich wird. Diese wichtige Eigenschaft der Wolframstähle macht es möglich, Werkzeuge herzustellen, die bei hohen Geschwindigkeiten arbeiten können. Trotz der hierdurch bedingten Temperatursteigerung bleibt die Härte hinreichend hoch. Abb. 146 gibt einen Anhalt über die Abhängigkeit der Härte zweier gehärteter Werkzeugstähle von der Temperatur. Ein in gewöhnlicher Weise gehärteter Kohlenstoffstahl beginnt bereits bei 150° seine Härte rasch zu verlieren (entsprechend Kurve *1*). Der Schnellarbeitsstahl (etwa $W = 18\%$, $Cr = 4\%$, $Va = 0{,}5\%$) beginnt erst oberhalb 500° seine Härte in einem Maße zu verlieren, die ihn auf die Dauer für Schneidarbeit ungeeignet macht.

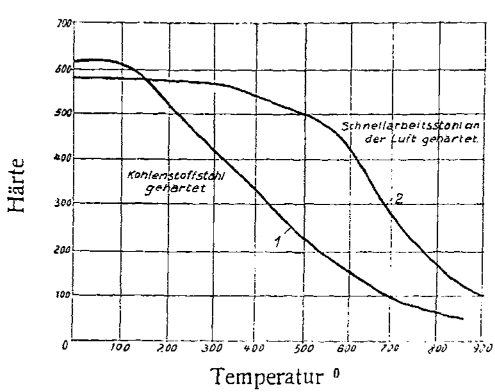


Abb. 146. Abhängigkeit der Härte von der Temperatur, Vergleich zwischen Kohlenstoffstahl und Schnellarbeitsstahl.

Die Wärmeleitfähigkeit des Wolframstahls sinkt mit zunehmendem Wolframgehalt. Das Anwärmen für das Schmieden und Härten muß daher langsam erfolgen. Von Bedeutung für die Verwendung des Wolframstahls sind auch seine magnetischen Eigenschaften. Wegen der großen Remanenz, besonders im gehärteten Zustande, eignet er sich vorzüglich für Dauermagnete.

k) Einfluß des Molybdäns, Vanadins, Kobalts. Zugaben von Molybdän, Vanadin, Kobalt wirken härtend auf den Stahl und steigern seine Festigkeit. Molybdän wird ähnlich verwendet wie Wolfram; es kann im Werkzeugstahl Wolfram ersetzen. Vanadin steigert schon bei Zusatz in geringen Mengen die Festigkeit und Elastizitätsgrenze des Stahls erheblich und verbessert die Schneidhaltigkeit des Werkzeugstahls, findet daher besonders Verwendung in den Schnellarbeitsstählen. Auch Kobalt wird hauptsächlich für Schnellarbeitsstähle verwendet.

5. Sonderstähle.

Mit der Kenntnis der Wirkungen, die der Zusatz von anderen Elementen zum Eisen hat, ist die Möglichkeit gegeben, Stähle herzustellen, deren Eigenschaften einem gegebenen Verwendungszweck besonders gut angepaßt sind. Bald steht Härte, bald Festigkeit und Zähigkeit, ein andermal Korrosionswiderstand oder magnetisches und elektrisches Verhalten im Vordergrunde der Anforderungen. Die verschiedenartigen Bedingungen haben auf Grund theoretischer Erwägungen, vor allem aber gegründet auf praktische Versuche und Erfahrungen, zur Ausbildung einer Reihe von Sonderstählen geführt. Auf einige davon soll nachstehend etwas näher eingegangen werden.

a) Stähle mit besonderer Wärmeausdehnung. Der Wärmeausdehnungskoeffizient $\beta = \frac{l_2 - l_1}{l_1 (t_2 - t_1)}$ des Elektrolyteisens, des technisch reinsten Eisens, ist bei $0-100^0 = 13{,}5 \times 10^{-6}$. Er sinkt mit steigendem Kohlenstoffgehalt; bei Stahl mit 1% *C* ist er etwa $11{,}5 \times 10^{-6}$, bei Gußeisen etwa $10{,}5 \times 10^{-6}$. Von außerordentlichem Einfluß ist ein Zusatz von Nickel. In Abb. 147 sind die Beziehungen zwischen Wärmeausdehnung und Nickelgehalt dargestellt. Am größten ist der Ausdehnungskoeffizient bei Stahl mit etwa 20% *Ni*, am kleinsten mit etwa 36% *Ni*. Der Stahl mit geringster Ausdehnung ist bekannt unter der Bezeichnung Indilatans bzw. Invar. Er ist, um nur ein Anwendungsgebiet zu nennen, besonders geeignet für Uhrenpendel. Stahl mit etwa 45% *Ni* hat den Ausdehnungskoeffizienten des Glases und Platins; Draht aus diesem Stahl eignet sich daher zum Einschmelzen in Glas.

b) Unmagnetische Stähle. Führt man Eisen durch Erhitzen in den γ-Zustand (Austenit) über, so wird es praktisch unmagnetisch. Diesen Zustand auch im erkalteten Stahl festzuhalten, wird besonders durch Zusätze von Mangan, Nickel und

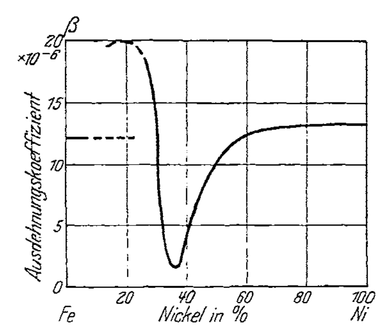


Abb. 147. Mittlere Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0 und 100° der *Fe-Ni*-Reihe.

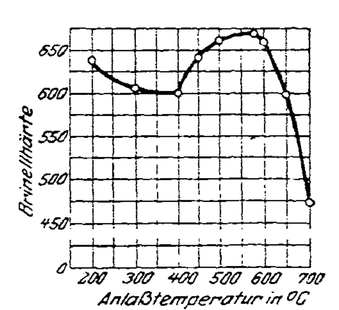


Abb. 148. Härte eines Schnellarbeitsstahles mit 25% *W* und 0,4% *V* nach Abschreckung von 1250°.

Chrom ermöglicht, z. B. durch 20—27% *Ni* bei 0,2—0,5% *C*, oder 12—14% *Mn* bei 1,2% *C* (Hartstahl), oder 5% *Mn* und 12—15% *Ni*, oder 18% *Cr*, 8—10% *Ni* bei 0,15% *C* (KRUPPscher nichtrostender Stahl). Die unmagnetischen, austenitischen Stähle sind nicht härtbar, werden aber zur Erreichung vollständiger Unmagnetisierbarkeit von hoher Temperatur in Öl oder Wasser abgelöscht.

c) Schnellarbeitsstähle. Als Schnellarbeitsstähle bezeichnet man Stähle, die infolge ihrer Zusammensetzung große Anlaßbeständigkeit haben, d. h. daß sie ihre Härte bei der starken Erwärmung, die beim Arbeiten eintritt und die bis zur Rotglut gehen kann, nicht verlieren. Diese Eigenschaft ermöglicht große Schnittgeschwindigkeit und führte zu der Bezeichnung Schnellarbeitsstahl. Sie wird erreicht durch Zusätze von Chrom (meist 4%), Wolfram (13—25%), Vanadin (bis 2%), manchmal auch Molybdän und Kobalt. In der Tabelle auf S. 176 sind am Schlusse die gebräuchlichsten Schnellarbeitsstähle aufgeführt. Das Härten dieser Stähle erfolgt durch Abschrecken von hoher, dem Schmelzpunkt naheliegender Temperatur (1200—1350°), meist in Öl oder Preßluft. Für das Anlassen, am besten im Salzbade, werden Temperaturen von 550—580° gewählt. Es wird dadurch beim Ablöschen gebildeter Austenit in den harten Martensit übergeführt. Abb. 148 stellt die BRINELL-Härten dar, die sich bei einem von 1250° abgeschreckten Schnellarbeitsstahl durch Anlassen bei verschiedenen Temperaturen ergeben.

d) Nitriersonderstahl. Die Verwendung sog. Einsatzstähle, denen man durch Zementation mit Kohlenstoff eine bedeutende Oberflächenhärte verleiht, erfordert ein Erhitzen der Werkstücke auf hohe Temperaturen und nachfolgendes ein- oder

mehrmaliges Abschrecken in Öl oder Wasser. Es entstehen dadurch Härtespannungen, die Verziehungen, Riß- und Schalenbildung verursachen können. Diese Schwierigkeiten werden durch das Nitrierhärteverfahren vermieden. Dieses besteht darin, daß man die aus Nitriersonderstählen hergestellten Werkstücke bei etwa 500° in einem langsamen Ammoniakstrom glüht, wobei Stickstoff in die Randzonen der Stücke eindiffundiert. Ein anschließendes Abschrecken ist nicht nötig. Wenn die Werkstücke spannungsfrei in den Nitrierofen eingesetzt werden, können daher durch die Nitrierung keinerlei Verwerfungen entstehen. Je nach den Verwendungszwecken wurden verschiedene Arten von Nitriersonderstählen hergestellt. Die meist gebräuchlichen enthalten als wichtigste Bestandteile etwa 1% *Al* und 1,5% *Cr*. Ihre Festigkeitseigenschaften in vergütetem Zustande steigen von 55 kg/mm^2 Festigkeit bei 23% Dehnung bis 115 kg/mm^2 Festigkeit bei 12% Dehnung. Neuerdings geht man bis zu Festigkeiten von 140 kg/mm^2. Durch die Nitrierung werden die Eigenschaften des Kernmaterials nicht verändert. Die durch das Nitrierhärteverfahren erzielten Randschichten sind äußerst hart (vgl. Abb. 149). Die Härte fällt innerhalb der Nitrierschicht, welche meist nicht über etwa 1 *mm* stark ist, vom Rande zum Kern hin ab, wodurch ein gutes Haften der Nitrierschicht gewährleistet ist.

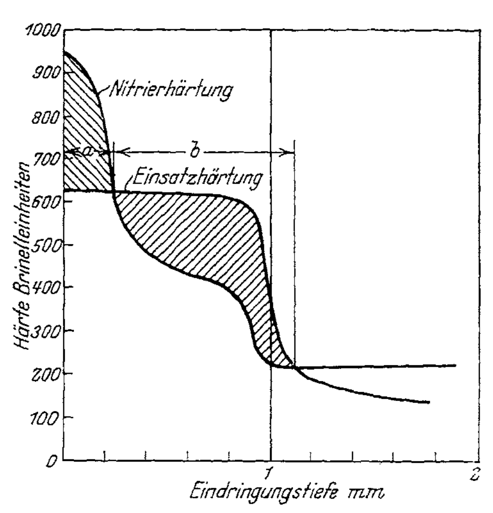


Abb. 149. Härtevergleich zwischen Nitrierhärtung und Einsatzhärtung.

Während einsatzgehärtete Teile ihre Oberflächenhärte bei einer Erwärmung auf etwa 200° verlieren, verträgt die Nitrierhärteschicht ohne Schaden Temperaturen von 500°. Für besondere Zwecke, z. B. Lehrenbau, ist es wichtig, daß nitrierte Stücke sich wegen ihrer Spannungsfreiheit durch langes Lagern (Altern) nicht verändern. Endlich erhöht das Nitrieren erheblich die Korrosionsfestigkeit der Stücke. Einzelne Flächen können durch einfache Maßnahmen vor der Einwirkung des Stickstoffs geschützt und dadurch weich gehalten werden.

Das durch zahlreiche In- und Auslandspatente geschützte Verfahren hat für die verschiedensten Gebiete, wie Maschinen-, Automobil-, Flugzeug- und Lehrenbau, eine stetig wachsende Bedeutung.

e) Hitzebeständige Stähle. Unter hitzebeständigen Stählen versteht man solche, die im Gegensatz zu Eisen bei Temperaturen über etwa 600° gegen die zerstörenden Angriffe heißer Ofengase beständig sind. Vielfach vereinigt sich hiermit die Beständigkeit bis zu sehr hohen Temperaturen gegen Salzschmelzen, Emaillen, Glas, Wasserdampf u. s. w. Für die meisten Anwendungszwecke wird neben hoher Hitzebeständigkeit zugleich eine hohe Warmfestigkeit und gute mechanische Bearbeitbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur verlangt. Es gibt jedoch keinen Werkstoff, der gleichzeitig allen diesen Anforderungen genügt. Die Auswahl für die verschiedenen Verwendungsgebiete muß daher auf Grund der Erfahrung erfolgen.

Man kann die hitzebeständigen Stähle in drei Hauptgruppen einteilen:

1. Chrom-Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, mit Chromgehalten bis etwa 30%.
2. Chrom-Nickel-Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, mit Chromgehalten bis etwa 30% und Nickelgehalten bis etwa 60%.
3. Chrom-Nickel-Legierungen mit Chromgehalten bis etwa 20%, Rest Nickel und wenig Eisen, Mangan und Silicium.

Außerdem finden sich häufig noch wechselnde Mengen anderer Legierungselemente, wie *Si*, *Al*, *Co*, *W*, *Mn* u. a. m.

Zusammensetzung (in %) und Anwendungsgebiete von Kohlenstoffstählen und Sonderstählen.

C	Si	Mn	Ni	Cr	Anwendungsgebiet
			Kohlenstoffstähle:		
bis 0,15	–	bis 0,5	–	–	Tiefziehbleche, gewöhnliche Feinbleche, Feuerbüchs- und Kesselbleche, Gas- und Siederohre
0,1	–	0,5	–	–	Eisendraht, Träger, Stab- und Profileisen
0,1 – 0,2	0,3	0,4	–	–	Teile für Einsatzhärtung
0,15 – 0,35	0,35	0,5	–	–	Harte Kesselbleche, Druckgefäße
0,1 – 0,4	0,4	0,6	–	–	Stahlformgußstücke
0,2 – 0,6	0,3	0,6	–	–	Maschinenteile, z. B. Achsen, Kurbelwellen, verschiedene Autoteile
0,5 – 0,6	0,3	0,6	–	–	Eisenbahnschienen, Gewehrläufe
0,4 – 0,8	0,35	0,6 – 1,0	–	–	Radreifen
0,45 – 0,75	0,3	0,5	–	–	Tragfedern
0,5	0,4	0,7	–	–	Gewöhnliche Feilen
0,5 – 0,85	0,15 – 0,30	0,3 – 0,6	–	–	Seildraht
0,6 – 0,9	0,25	0,5 – 0,9	–	–	Holzsägen
0,7	0,2	0,35	–	–	Sensen, Gesteinbohrer
0,8 – 0,9	0,15	0,3	–	–	Klaviersaiten
0,8 – 1,2	0,3	0,5	–	–	Puffer- und Schraubenfedern
1,05 – 1,2	0,2	0,15 – 0,3	–	–	Schnitte und Stanzen, Kaltmatrizen, Uhrfedern
1,2 – 1,3	0,15	0,3	–	–	Rasiermesser
1,4	0,15	0,3	–	–	Hochwertige Feilen
			Siliciumstähle:		
0,1 – 0,15	0,8 – 1,0	0,6 – 0,8	–	–	Baustahl
0,5	1,0 – 1,5	0,5 – 0,8	–	–	Mittelharter Federstahl
0,7	1,5 – 2,5	0,5 – 0,8	–	–	Harter Federstahl
0,7	1,5	0,6	–	–	Sägen
unter 0,1	0,5 – 2,3	0,25	–	–	Dynamobleche
unter 0,1	3,8 – 4,2	0,1	–	–	Transformatorenbleche
			Manganstähle:		
0,2 – 0,4	0,35	1,0	–	–	Achsen
0,3 – 0,6	0,35	1,0 – 1,5	–	–	Hochbeanspruchte Konstruktionsteile mit geringen Querschnitten
0,3 – 0,65	0,35	1,5	–	–	Federn
1,0 – 1,3	0,5	10 – 13	–	–	Schienenherzstücke, Baggerteile, Brechbacken (verschleißfeste Teile)
			Nickelstähle:		
0,05 – 0,15	0,35	0,5	1 – 5	–	Maschinenteile für Einsatzhärtung
0,10 – 0,40	0,35	0,5	1 – 5	–	Kurbelwellen, Achsen, Turbinenscheiben, Turbinenschaufeln, Hochdruckbehälter (vergütet zu verwenden)
0,3	–	–	30	–	Widerstandsdraht
0,10	–	–	36	–	Stahl mit geringstem Ausdehnungskoeffizienten
0,10	–	–	40 – 80	–	Stahl mit hoher Anfangspermeabilität für die Schwachstromtechnik.
			Chromstähle:		
0,9 – 1,0	–	–	–	0,3 – 0,6	Spiralbohrer, Sägeblätter
0,3 – 0,5	–	–	–	0,5 – 1,5	Hand-Preßluftmeißel
0,1	0,35	0,5	–	0,8	Teile für Einsatzhärtung
0,5	0,2	0,8	–	1,0	Hochwertiger Federstahl
0,3 – 0,5	0,35	0,6	–	1 – 2	Konstruktionsteile mit geringen Querschnitten, wie Autokurbelwellen, Vorderachsen (vergütet zu verwenden)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Anwendungsgebiet
1,0	–	–	–	1,5	Kugel- und Rollenlager
1,0	0,2	0,4	–	1,5–3,0	Magnete
0,8–1,0	–	–	–	2–4	Lochdorne, Stempel, Kaltwalzen
1,5–2,5	–	–	–	12–14	Zieheisen, Schnitte
0,1	bis 1,0	0,4	–	10–14	Nichtrostender Stahl (Bleche, Rohre)
1,0–1,8	0,5	0,25	–	10–14	Ventile für Verbrennungsmotoren
0,15–0,3	bis 1,0	0,4	–	12–15	Nichtrostender Konstruktionsstahl (vergütet zu verwenden)
0,3–1,0	0,15	0,3	–	12–15	Nichtrostender Messerstahl
Nickelchromstähle:					
0,10–0,18	0,35	0,4	1,5–4,5	0,5–1,0	Maschinenteile für Einsatzhärtung, insbesondere Automobilteile
0,25–0,45	0,35	0,4	1,5–4,5	0,5–1,5	Hochbeanspruchte Maschinenteile, insbesondere für Automobil- und Flugzeugbau (vergütet zu verwenden)
0,30	0,25	0,3	3,75–4	1,75	Panzerplatten
bis 0,3	bis 1,0	0,4	7–10	17–20	Unmagnetische Stähle von höchster Rost- und Säurebeständigkeit
0,1	–	–	20	25	Für Teile, die hohen Temperaturen ausgesetzt sind
0,1	–	–	60	15	

C	Wo	Cr	Va	Mo	Co	Anwendungsgebiet
Wolframstähle:						
0,9–1,3	0,5–1,5	–	–	–	–	Spiralbohrer, Gewindebohrer, Metallsägen
0,7	1–3	–	–	–	–	Gewehrläufe
1,2–1,4	2–4	–	–	–	–	Meißel, Stempel
1–1,5	3–10	–	–	–	–	Riffelstähle, Kaltmatrizen, Lochdorne
0,7	5–6	bis 1,0	–	–	–	Magnete
0,9–1,0	4–7	–	–	–	–	Schneidstähle
0,4–0,7	8–10	–	–	–	–	Warmmatrizen
Schnellarbeitsstähle:						
0,70	13,5	4	2,0	–	–	
0,65	18	4	0,5	–	–	
0,70	18	4	1,5	–	2–11	
0,75	22	4	1,5	1,0	–	

Die Gußlegierungen mit bis zu 2,5% *C* benutzt man vorwiegend für feine Formstücke. Sie sind aber zum Teil auch bei Beobachtung besonderer Vorsicht schmiedbar.

Aus den schmiedbaren Legierungen werden Stangen, Bleche, Draht, Formschmiedestücke, Preßteile, nahtlose Rohre u. s. w. hergestellt. Diese Legierungen lassen sich zu einfachen Stücken vergießen. Die meisten Legierungen lassen sich autogen und elektrisch schweißen. Kalt- und Warmverformung sowie Wärmebehandlung beeinflussen die Hitzebeständigkeit nicht merklich.

Der hohe elektrische Widerstand der Legierungen ist für ihre Verwendung als Heizelemente von Bedeutung. Der Wärmeausdehnungskoeffizient ist im Anfang größer als der von Eisen.

Der Ersatz von Eisen und keramischen Baustoffen durch hitzebeständige Stahle rechtfertigt sich je nach dem Anwendungsgebiet durch längere Lebensdauer, bessere Wärmeausnutzung infolge geringerer Querschnitte und besserer Wärmeleitfähigkeit, Beschleunigung der Verfahren infolge schnelleren Wärmedurchgangs, Vermeidung von Betriebsunterbrechungen durch Austausch verzunderter Teile, die Möglichkeit vielgestaltiger Formgebung u. s. w.

f) Nichtrostende Stähle. Einen hervorragenden Platz unter den Sonderstählen nehmen seit einiger Zeit die nichtrostenden Stähle oder, allgemeiner ausgedrückt, die Stähle mit großer Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion ein. Am besten geeignet für ihre Herstellung ist der Elektroofen, doch können sie auch im SIEMENS-MARTIN-Ofen erschmolzen werden. Für die Durchführung chemischer Verfahren ist es häufig schwierig, das geeignete Material zu wählen. Die Mängel der Tonzeugapparaturen, die besonders an der Schwierigkeit der Formgebung, der Zerbrechlichkeit sowie dem leichten Springen bei erhöhter Temperatur leiden, führten zu den Bestrebungen, Eisenlegierungen herzustellen, die dem Angriff chemischer Stoffe Widerstand leisten. Als wirksamer Zusatz zum Gußeisen wurde zuerst Silicium verwendet, während es durch Hinzulegieren von Nickel, Chrom, Kupfer, Molybdän u. s. w. gelang, Stähle herzustellen, die eine außerordentliche Beständigkeit gegen die meisten chemischen Angriffsstoffe besitzen.

Mit Bezug auf den siliciumreichen Eisenguß ist zu bemerken, daß der Angriff von Säure nicht proportional mit der Zeit fortschreitet. Während anfänglich ein gewisser Angriff stattfindet, bleibt nach Weglösung des Eisens die Kieselsäure zurück und bildet eine schützende Schicht, die den weiteren Angriff wesentlich vermindert bzw. ganz unterbindet. Diese Schutzschicht, die z. B. gegen kalte und heiße verdünnte Schwefelsäure einen vollkommenen Schutz gewährt, schützt auch gegen kalte verdünnte Salzsäure, vorausgesetzt, daß der *C*-Gehalt niedrig ist und der Gehalt an *Si* 15–16% erreicht. Gegen kochende Salzsäure ist auch die Beständigkeit des *Si-Fe*-Gusses nur gering. Der günstigste Gehalt des *Si-Fe*- Gusses liegt bei 14–18% *Si*. Durch Erhöhung des *Si*-Gehaltes wird die Säurebeständigkeit verbessert, zugleich allerdings auch die Härte und Sprödigkeit des Materials gesteigert. Nach patentierten Verfahren, z. B. System WALTER (*D. R. P.* 369 191), gelingt es, die dem Siliciumeisenguß anhaftende Sprödigkeit zu verringern, so daß auch verwickelte Formen, wie sie zu Pumpen, Schiebern, Ventilen und chemischen Reaktionsgefäßen erforderlich sind, ohne Schwierigkeit hergestellt werden können. Jedoch verlangen Gefäße aus hochprozentigem *Si-Fe*-Guß eine langsame und gleichmäßige Erwärmung, weshalb indirekte oder Dampfheizung einer Flammenheizung vorzuziehen ist. Das physikalische Verhalten des hochprozentigen *Si-Fe*-Gusses geht am besten aus einem Vergleich mit Gußeisen hervor.

	Fe-Si-Guß	Gußeisen
Schmelzp.	etwa 1220°	etwa 1150°
Spez. Gew.	6,9	7,2
BRINELL-Härte (5/750)	290–350	150–250
Durchbiegung in *mm* bei 200 *mm* Auflage und 12 *mm* ⌀ Stabdurchmesser	1,0	2,0–2,4
Biegungsfestigkeit bei 200 *mm* Auflage und 12 *mm* ⌀ Stabdurchmesser	21,0	40–50
Wärmeleitfähigkeit, bezogen auf Gußeisen	0,5	1,0
Elektrische Leitfähigkeit	1,05	1,3–2,0

Durch das *D. R. P.* 246 035 von BORCHERS und MONNARTZ wurde empfohlen, Chromeisenlegierungen mit Molybdänzusatz zu verwenden. Diese Legierungen haben jedoch infolge ihrer Sprödigkeit keine große Anwendung gefunden. Viel wichtiger sind jedoch die Stahllegierungen, die sich durch eine besondere Beständigkeit gegen Säuren auszeichnen. Hier ist es vor allem das Chrom, das, in „fester Lösung" im Eisen enthalten, den Widerstand gegen korrodierende Einflüsse weitgehend erhöht. Der beim Eisen in Wasser und an feuchter Luft einsetzende Rostprozeß wird durch genügend hohen Chromzusatz vollkommen unterdrückt und die chemische Widerstandsfähigkeit so weit gesteigert, daß auch in verdünnten Säurelösungen und von schwachen Säuren, wie Fruchtsäure oder Essigsäure, kein Angriff erfolgt. Diese Passivität, die bei mittleren Chromgehalten von 13–16% einsetzt und bei höheren Chromgehalten noch verstärkt ist, wird bedingt durch das Chrom. Dieses kann in zwei in ihrem chemischen Verhalten ganz verschiedenen Zuständen existieren. Im „aktiven" Zustande, der sich z. B. bei der Einwirkung von Salzsäure einstellt, ist das Metall unedler als Eisen und

löst sich schnell auf; im „passiven" Zustande dagegen ist es edler als Silber und löst sich z. B. in Schwefelsäure und Salpetersäure nicht auf. Das Wesen der Passivität des Chroms ist bislang noch wenig geklärt. Eine Reihe von Hypothesen ist aufgestellt worden, um diese interessante Erscheinung zu deuten, vorherrschend sind die „Oxydtheorie" und die „Sauerstofftheorie". Die Anhänger der Oxydtheorie nehmen an, daß das Chrom sich mit einer dichten schützenden Oxydhaut überzieht, ähnlich wie sie bei dem sehr unedlen Aluminium nachgewiesen ist. Die Tatsache jedoch, daß eine solche Oxydschicht bei Chrom und Chromlegierungen in saurer Lösung nicht nachweisbar und auch nach dem chemischen Verhalten der gewöhnlichen Oxyde sehr unwahrscheinlich ist, insbesondere aber auch die Feststellung, daß das elektrochemische Potential zwischen dem aktiven und passiven Zustande des Chroms jeden beliebigen Wert annimmt und gegen eine Änderung der Sauerstoffkonzentration in der Lösung sehr empfindlich ist, bestärkt mehr in der Annahme, daß wir es mit einer Sauerstoffbelegung zu tun haben.

Wesentlich für die Stabilität der Passivierung ist die Homogenität des Feingefüges, da sonst infolge Potentialunterschiedes im Material sich Lokalströme ausbilden, die die Passivierung aufheben. Von den Legierungskomponenten, die die Passivität ungünstig beeinflussen, ist besonders der Kohlenstoff äußerst wirksam. Im Mischkrystall aufgelöst, macht er sich zwar nur durch eine Schwächung des spontanen Passivierungsvermögens bemerkbar; bei Vorhandensein als freies Carbid kann jedoch durch Lokalelementbildung die Rostsicherheit aufgehoben werden. Infolgedessen muß der thermischen Behandlung des Chromstahls besondere Wichtigkeit beigemessen werden. Der größte Widerstand des Chromstahls gegen Korrosion ist durch Abschrecken bei einer Temperatur zu erreichen, die genügend hoch ist, um alles vorhandene Carbid zu lösen. Am günstigsten hat sich eine Legierung mit einem Gehalt von 14—16% *Cr* mit möglichst niedrigem *C*-Gehalt erwiesen, wobei eine Ablöschtemperatur von 900—1000° in Frage kommt.

Da die Anwendung des Chromstahles für hochbeanspruchte Maschinenteile bestimmte Festigkeitswerte erforderlich macht, so läßt sich in solchen Fällen ein mittlerer Kohlenstoffgehalt nicht vermeiden, um das Material härtbar zu machen. Man wählt dann einen Mittelweg zwischen großer chemischer Widerstandsfähigkeit und hohen Festigkeitseigenschaften. In diese Klasse von Stählen gehören die KRUPPschen VM-Stähle[1].

Chromstähle sind widerstandsfähig gegen kalte und warme Salpetersäure. Auch für kalte Essigsäure, Ammoniak und ammoniakalische Lösungen, ebenso für gewisse Salzlösungen, z. B. Kupfersulfatlösung, sind Chromstähle zu gebrauchen. Für die gesteigerten Ansprüche, die die chemische Industrie an die Widerstandsfähigkeit des Werkstoffs stellt, genügt der passive Chromstahl jedoch nicht.

Ein großer Fortschritt auf dem Gebiete der Herstellung nichtrostender Stähle wurde erst durch einen Zusatz von Nickel zum Chromstahl erzielt. Es entstehen so die von der FRIEDR. KRUPP A. G., Essen, aufgefundenen nichtrostenden Chromnickelstähle (*D. R. P.* 304 126, 304 159), wie die Stahlmarken V 2 A, V 4 A u. a., die bei einem Gehalt von 18% *Cr* 8% *Ni* enthalten. Sie stellen Werkstoffe dar, die höchste Bildsamkeit und gute Festigkeitseigenschaften mit großer chemischer Widerstandsfähigkeit vereinigen. Die besondere Gefügeart des V 2 A erfordert jedoch eine vom gewöhnlichen Stahl abweichende Wärmebehandlung. Im Gegensatz zu gewöhnlichem Stahl wird V2A von hoher Temperatur — etwa 1170° — rasch abgekühlt und erlangt bei dieser Behandlung seine größte Weichheit, Zähigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit. Wird V2A bei niedrigerer Temperatur geglüht — 700 bis 900° —, so wird der in Lösung befindliche Kohlenstoff zum Teil in den Korngrenzen des Austenitgefüges in Carbidform ausgeschieden und die Homogenität des Gefüges aufgehoben.

[1] Es sind hier auch die von der THOMAS FIRTH & SONS LTD. nach den BREARLEY-Patenten hergestellten Legierungen (Stainless Steels) zu nennen (*Canad. P.* 164 622 und *A. P.* 1 197 256).

Der V2A-Stahl wird in zwei Härtegraden geliefert. Die weiche Marke V2A-W hat sich den chemischen Einflüssen gegenüber am besten bewährt, während die härtere Marke für solche Zwecke Anwendung findet, in denen eine höhere Streckgrenze und besonders eine hohe Verschleißfestigkeit in Betracht kommt. Die Festigkeitseigenschaften der beiden V2A-Stahle sind folgende:

	V2A-W	V2A
Streckgrenze . . . *kg/mm²*	20	35
Festigkeit . . . . . *kg/mm²*	65	75
Dehnung . . . . . . v. H.	55	50

Der V2A-W-Stahl hat hervorragende Tiefzieheigenschaften, wie aus den Schaulinien in Abb. 150 hervorgeht, das die Tiefung nach ERICHSEN in Abhängigkeit von der Blechdicke zeigt.

Der V2A-Stahl ist außer durch Kalthämmern nicht härtbar und im gewöhnlichen Bearbeitungszustande vollständig unmagnetisch. Sein *spez. Gew.* ist 7,86; die spezifische Wärme beträgt 0,118; seine Wärmeleitfähigkeit ist 0,04, also etwa $^1/_3$ derjenigen des reinen Eisens. Für den Wärmedurchgang ist die geringere Wärmeleitfähigkeit bei den verhältnismäßig kleinen Wanddicken von untergeordneter Bedeutung, da die geringere Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem Übergangswiderstand aus dem Heizmittel in das V2A-Metall und aus diesem in die zu erhitzende Flüssigkeit zurücktritt. Der mittlere Wärmeausdehnungskoeffizient für V2A ist:

im Temperaturgebiet: $0-100^0$ 16×10^{-6}; $0-600^0$ 18×10^{-6}; $0-1000^0$ 20×10^{-6}.

Der *Schmelzp.* des V2A-Stahls liegt bei 1400°.

Die hohe Dehnbarkeit erlaubt es, daß der V2A-Stahl kalt gepreßt, gezogen oder gedrückt werden kann. Der V2A-Stahl kann daher auch zu feinen Bändern, Drähten und Drahtgeweben verarbeitet werden. Ferner läßt er sich sowohl autogen wie elektrisch schweißen. Alle diese Verarbeitungen erfordern jedoch aus den schon geschilderten Gründen ein von der bei Flußeisen üblichen Ausführung verschiedenes Verfahren.

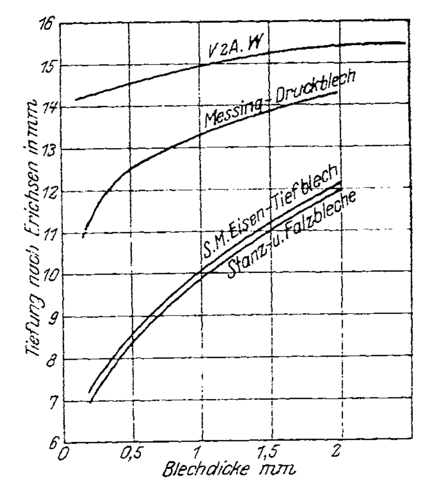


Abb. 150. Tiefzieheigenschaften des V2A-W-Stahls.

Als Anode ist V2A-Stahl in verdünnter Schwefelsäure nicht brauchbar. Während der V2A-Stahl von heißer Schwefelsäure angegriffen wird, hört dieser Angriff sofort auf, wenn der Schwefelsäure einige Prozente Salpetersäure beigemischt werden. Passiv verhält sich V2A auch gegenüber Wasserstoffsuperoxyd. Im Gegensatz zu fast allen Metallen findet bei V2A kein katalytischer Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds statt.

Außer bei der Herstellung von Salpetersäure sowie zahlreichen anderen Verwendungsgebieten der chemischen Industrie hat der nichtrostende Stahl V2A weite Verbreitung gefunden bei der Herstellung von Dampfabsperrorganen, von Ventilringen und -kegeln, von Abschlammventilen, von Ventilen an Kondenstöpfen, für Plunger und Kolbenstangen in der Sauerstoffkompression, für Holländermesser in der Papierfabrikation, für Rührerschaufeln, für Krystallisationsschalen und für Trocknungsgefäße von Farben. V2A-Stahl ist ferner vortrefflich geeignet zur Verwendung in den Gärungsgewerben, besonders in der Bierbrauerei. Er wird weder von den Gärungsflüssigkeiten noch von den chemischen Agenzien, die zur Desinfektion der Gefäße dienen, angegriffen. Durch die Einführung des Bierfasses aus V2A kommen die Küferei und Picherei in Wegfall, und für den Überseetransport kann das Bier statt in Flaschen in V2A-Fässern pasteurisiert werden. Das Gewicht des V2A-Fasses beträgt nur etwa die Hälfte von dem eines Holzfasses gleichen Inhalts.

Es wurde weiterhin gefunden, daß durch Hinzulegierung von Molybdän eine Stahllegierung (V4A-Stahl) entsteht, die außerordentlich widerstandsfähig ist gegen heiße schweflige Säure unter Druck, z. B. gegen die Sulfitlaugen in der Cellulosefabrikation, ferner auch gegen organische Säuren, insbesondere Essigsäure und verdünnte Ameisensäure.

Die folgende Aufstellung gibt eine gewisse Übersicht über die Verwendungsmöglichkeit von Eisen-Silicium-Guß, hochlegiertem Chromstahl und den beiden Stahlmarken V2A und V4A.

Die Beständigkeit gegen chemische Angriffe wurde durch Feststellen der Gewichtsabnahme in der Stunde, bezogen auf 1 m^2 Oberfläche, ermittelt.

Als Maßstab für die Korrosionswirkungen wurden folgende Beständigkeitsgrade festgelegt. Es bedeutet:

Gewichtsabnahme/h von weniger als 0,1 g/m^2 = vollkommen beständig
" " 0,1 bis 1,0 " = genügend "
" " 1,0 " 3,0 " = ziemlich "
" " 3,0 " 10,0 " = wenig "
" " über 10,0 " = unbeständig.

Verhalten von *Fe-Si*-Guß und nichtrostenden Stählen gegen Chemikalien.

Chemische Angriffsmittel	Versuchs-Temp.	*Fe-Si*-Guß	Chromstahl 14%ig	V2A	V4A
A. Anorganische Säuren.					
Salzsäure					
½%ig	20°	vollk. best.	wenig best.	genüg. best	genüg. best.
desgl.	kochend	wenig „	unbest.	unbest.	unbest.
3,6%ig	20°	vollk. „	„	genüg. best.	genüg. best.
desgl.	kochend	unbest.	„	unbest.	unbest.
37,2%ig	20°	genüg. best.	„	„	„
desgl.	kochend	unbest.	„	„	„
Salpetersäure					
spez. Gew. 1,04	20°	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	genüg. „	genüg. „	„ „	„ „
spez. Gew. 1,23	20°	vollk. „	vollk. „	„ „	„ „
desgl.	kochend	genüg. „	zieml. „	„ „	„ „
spez. Gew. 1,40	20°	vollk. „	vollk. „	„ „	„ „
desgl.	kochend	„ „	wenig „	genüg. best.	genüg. best.
konz. rauch., *spez. Gew.* 1,52	20°	vollk. „	vollk. „	vollk. „	vollk. „
desgl.	kochend	„ „	wenig „	wenig „	wenig „
Schwefelsäure					
spez. Gew. 1,03	20°	genüg. best.	unbest.	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	zieml. „	„	unbest.	unbest.
spez. Gew. 1,10	20°	genüg. „	„	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	zieml. „	„	unbest.	unbest.
spez. Gew. 1,52	20°	vollk. „	„	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	genüg. „	„	unbest.	unbest.
spez. Gew. 1,84	20°	vollk. „	„	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	100°	„ „	„	wenig best.	wenig „
„	150°	„ „	„	unbest.	unbest.
rauch. (11% freies SO_3)	100°	—	—	genüg. best.	genüg. best.
desgl. (60% freies SO_3)	20°	vollk. best.	unbest.	vollk. best.	vollk. best.
„	70°	wenig „	„	„ „	„ „
Schweflige Säure					
(gesättigte wässerige Lösung)	20°	unbest.	unbest.	vollk. best.	vollk. best.
bei 4 *Atm.* Druck	135°	„	„	—	„ „
„ 5–20 *Atm.* Druck	160–200°	„	„	zieml. best.	genüg. „
Phosphorsäure					
10%ig, *spez. Gew.* 1,05	kochend	vollk. best.	genüg. best.	vollk. best.	vollk. best.
45%ig, „ „ 1,30	„	„ „	unbest.	„ „	„ „
80%ig, „ „ 1,64	60°	„ „	—	„ „	„ „
desgl.	110°	„ „	—	unbest.	zieml. best.
Phosphorsäureanhydrid					
trocken	20°	vollk. best.	—	vollk. best.	vollk. best.
feucht	20°	„ „	—	„ „	„ „
Borsäure					
(kalt gesättigte wässerige Lösung)	kochend	genüg. best.	—	vollk. best.	vollk. best.
Chromsäure					
technisch, SO_3-haltig, 50%ige Lösung	kochend	—	—	unbest.	unbest.
rein, SO_3-frei, 10%ig	20°	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	genüg. „	genüg. „	genüg. „	genüg. „
„ 50%ig	20°	vollk. „	vollk. „	„ „	„ „
„	kochend	genüg. „	—	zieml. best.	wenig best.
Fluorwasserstoffsäure					
40%ig, *spez. Gew.* 1,13	20°	unbest.	unbest.	unbest.	unbest.
B. Organische Säuren.					
Ameisensäure					
10%ig, *spez. Gew.* 1,02	20°	vollk. best.	genüg. best.	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	70°	„ „	—	„ „	„ „
„	kochend	zieml. best.	unbest.	„ „	„ „
50%ig, *spez. Gew.* 1,12	20°	vollk. „	genüg. best.	„ „	„ „
desgl.	70°	„ „	—	zieml. best.	genüg. best.

Chemische Angriffsmittel	Versuchs-Temp.	*Fe-Si*-Guß	Chromstahl 14%ig	V2A	V4A
50%ig, *spez. Gew.* 1,12	kochend	genüg. best.	unbest.	unbest.	genüg. best.
80%ig, „ „ 1,18	20°	vollk. „	–	vollk. best.	vollk. „
desgl.	kochend	„ „	–	zieml. „	genüg. „
100%ig, *spez. Gew.* 1,22	20°	„ „	genüg. best.	vollk. „	vollk. „
desgl.	kochend	„ „	–	genüg. „	genüg. „
Buttersäure					
spez. Gew. 0,964	20°	vollk. best.	–	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	„ „	–	„ „	„ „
Citronensäure					
wässerige Lösung, 5%ig	20°	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	„ „	genüg. „	„ „	„ „
„ bei 3 *Atm.* Druck . . .	140°	–	–	„ „	„ „
wässerige Lösung, 50%ig . . .	20°	vollk. best.	–	„ „	„ „
desgl.	kochend	genüg. „	unbest.	wenig best.	„ „
Essigsäure					
10%ig, *spez. Gew.* 1,01	20°	vollk. best.	genüg. best.	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	„ „	unbest.	„ „	„ „
50%ig, *spez. Gew.* 1,06	20°	„ „	vollk. best.	„ „	„ „
desgl.	kochend	„ „	unbest.	„ „	„ „
80%ig, *spez. Gew.* 1,07	20°	„ „	vollk. best.	„ „	„ „
desgl.	kochend	„ „	unbest.	zieml. best.	„ „
100%ig, *spez. Gew.* 1,05	20°	„ „	vollk. best.	vollk. „	„ „
desgl.	kochend	genüg. „	wenig best.	genüg. „	„ „
„ bei 10 *Atm.* Druck . . .	200°	–	–	unbest.	genüg. best.
Fettsäure (Oleinsäure)					
technische	150°	–	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.
bei 2 bis 3 *Atm.* Druck	200°	–	–	„ „	„ „
Gallussäure					
(bei 100° gesättigte Lösung) . .	kochend	genüg. best.	–	vollk. best.	vollk. best.
Gerbsäure (Tannin)					
wässerige Lösung, 10%ig . . .	20°	vollk. best.	–	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	genüg. „	–	genüg. „	genüg. „
„ 50%ig	20°	vollk. „	–	vollk. „	vollk. „
„	kochend	„ „	–	„ „	„ „
Phenol					
rein und roh	kochend	vollk. best.	–	vollk. best.	vollk. best.
Milchsäure					
10%ig, *spez. Gew.* 1,02	20°	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	„ „	unbest.	„ „	„ „
konz., spez. Gew. 1,22	kalt	„ „	–	„ „	„ „
desgl.	kochend	„ „	–	zieml. „	genüg. „
Naphthalinsulfosäure	20°	–	–	vollk. best.	–
Oxalsäure (wässerige Lösung)					
10%ig	20°	vollk. best.	genüg. best.	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	„ „	unbest.	wenig „	genüg. „
25%ig	„	genüg. „	–	„ „	„ „
50%ig	„	„ „	–	zieml. „	„ „
Weinsäure					
kalt gesättigte Lösung, 58%ig .	20°	vollk. best.	–	vollk. best.	vollk. best.
bei 100° gesättigte Lösung . . .	kochend	zieml. „	unbest.	wenig „	genüg. „
C. Alkalisch wirkende Stoffe (Basen und Laugen).					
Ammoniak					
wässerige Lösung, *spez. Gew.* 0,91	kochend	genüg. best.	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.
desgl. kalt mit Kochsalz gesättigt	20°	–	„ „	„ „	–
Kaliumhydroxyd					
wässerige Lösung	20°	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.
27%ig, *spez. Gew.* 1,25	kochend	zieml. „	genüg. „	„ „	„ „
desgl. 50%ig, *spez. Gew.* 1,54 .	„	wenig „	„ „	genüg. best.	genüg. best.
Schmelzfluß	360°	unbest.	unbest.	unbest.	unbest.

Chemische Angriffsmittel	Versuchs-Temp.	*Fe-Si*-Guß	Chromstahl 14%ig	V2A	V4A
Natriumhydroxyd					
.sserige Lösung	20°	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.
%ig, *spez. Gew.* 1,23	kochend	wenig „	genüg. „	„ „	„ „
sgl. 34%ig, *spez. Gew.* 1,37	100°	„ „	„ „	„ „	„ „
sgl.	kochend	„ „	„ „	genüg. „	genüg. „
hmelzfluß	318°	unbest.	unbest.	„ „	—
Natriumcarbonat					
isserige Lösung, 5%ig	kochend	genüg. best.	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.
:sgl. 10%ig	„	„ „	„ „	„ „	„ „
:hmelzfluß	900°	unbest.	unbest.	unbest.	unbest.
Natriumsuperoxyd					
ässerige Lösung, 10%ig	20°	—	—	vollk. best.	vollk. best.

D. Salzlösungen und geschmolzene Salze.

Chemische Angriffsmittel	Versuchs-Temp.	*Fe-Si*-Guß	Chromstahl 14%ig	V2A	V4A
Kalialaun					
ässerige Lösung, 10%ig	20°	vollk. best.	genüg. best.	vollk. best.	vollk. best.
esgl.	kochend	„ „	unbest.	genüg. „	„ „
„ heiß gesättigt	„	„ „	„	zieml. „	genüg. „
Aluminiumacetat					
·ässerige Lösung, kalt gesättigt	20°	vollk. best.	—	vollk. best.	vollk. best.
esgl.	kochend	—	—	„ „	„ „
Aluminiumsulfat					
’ässerige Lösung, 10%ig	20°	genüg. best.	genüg. best.	vollk. best.	vollk. best.
esgl.	kochend	„ „	unbest.	„ „	„ „
’ässerige Lösung, kalt gesättigt	20°	vollk. best.	genüg. best.	„ „	„ „
.esgl.	kochend	genüg. „	unbest.	„ „	„ „
Ammoniumchlorid					
vässerige Lösung, 10%ig	kochend	genüg. best.	genüg. best.	vollk. best.	vollk. best.
lesgl. 25%ig	„	„ „	zieml. „	„ „	„ „
„ 50%ig	„	„ „	„ „	genüg. best.	genüg. „
Ammoniumnitrat					
vässerige Lösung bei 100° gesättigt	kochend	genüg. best.	genüg. best.	vollk. best.	vollk. best.
Ammoniumsulfat					
vässerige Lösung, 10%ig	kochend	vollk. best.	unbest.	vollk. best.	vollk. best.
lesgl. kalt gesättigt	„	„ „	„	„ „	„ „
„ 380 $g/l + 1\%$ H_2SO_4	„	genüg. best.	„	genüg. „	—
Ammoniumsulfit					
wässerige Lösung, *konz.*	20°	vollk. best.	unbest.	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	genüg. „	„	„ „	„ „
Bleiacetat					
wässerige Lösung, 25%ig	kochend	—	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.
Calciumbisulfit					
wässerige Lösung, *spez. Gew.* 1,04	kochend	—	unbest.	vollk. best.	vollk. best.
desgl. bei 20 *Atm.* Druck	200°	—	„	unbest.	„ „
Calciumchlorid					
wässerige Lösung, kalt gesättigt	100°	genüg. best.	zieml. best.	vollk. best.	vollk. best.
Calciumhypochlorit					
wässerige Lösung, *spez. Gew.* 1,04	40°	genüg. best.	—	zieml. best.	genüg. best.
Chlorkalk					
in trockenem Zustande	20°	vollk. best.	—	vollk. best.	vollk. best.
in feuchtem Zustande	20°	genüg. „	—	genüg. „	genüg. „
Eisenchlorid					
wässerige Lösung, 30%ig	20°	zieml. best.	unbest.	unbest.	unbest.
Kaliumnitrat					
wässerige Lösung, 50%ig	20°	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	genüg. „	genüg. „	„ „	„ „
geschmolzen	550°	—	—	„ „	—

Chemische Angriffsmittel	Versuchs-Temp.	*Fe-Si*-Guß	Chromstahl 14%ig	V2A	V4A
Kaliumbitartrat					
bei 100° gesättigte, wässerige Lösung	kochend	wenig best.	unbest.	wenig best.	genüg. best.
Kaliumchlorat					
bei 100° gesättigte, wässerige Lösung	kochend	vollk. best.	–	vollk. best.	vollk. best.
Kaliumchlorid					
bei 100° gesättigte, wässerige Lösung	kochend	genüg. best.	genüg. best.	vollk. best.	vollk. best.
Kaliumferricyanid					
wässerige Lösung, 25%ig	20°	vollk. best.	–	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	genüg. „	–	„ „	„ „
Kupferacetat					
in festem Zustande mit Wasser angefeuchtet	20°	vollk. best.	–	vollk. best.	–
Kupferchlorid					
bei 100° gesättigte, wässerige Lösung	kochend	genüg. best.	–	unbest.	unbest.
Kupfersulfat					
bei 100° gesättigte, wässerige Lösung	kochend	genüg. best.	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.
Manganchlorür					
wässerige Lösung, 50%ig	kochend	–	–	vollk. best.	vollk. best.
Natriumbisulfat					
wässerige Lösung, 10%ig	20°	vollk. best.	unbest.	vollk. best.	vollk best.
desgl.	kochend	genüg. „	„	„ „	„ „
Natriumbisulfit					
wässerige Lösung, *spez. Gew.* 1,38	20°	–	unbest.	vollk. best.	vollk. best.
Natriumchlorid					
kalt gesättigte, wässerige Lösung	20°	vollk. best.	–	vollk. best.	vollk. best.
bei 100° gesättigte, wässerige Lösung	kochend	genüg. „	–	genüg. „	genüg. „
Natriumhypochlorit					
wässerige Lösung, *spez. Gew.* 1,21	20°	vollk. best.	–	genüg. best.	genüg. best.
Natriumsulfat					
kalt gesättigte, wässerige Lösung	kochend	vollk. best.	–	vollk. best.	vollk. best.
Natriumsulfid					
wässerige Lösung, 50%ig	kochend	unbest.	unbest.	vollk. best.	vollk. best.
desgl. kalt gesättigt	„	–	„	„ „	„ „
Natriumsulfit					
wässerige Lösung, 50%ig	kochend	genüg. best.	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.
Quecksilberchlorid					
wässerige Lösung, 0,1%ig	20°	genüg. best.	–	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	zieml. „	–	„ „	„ „
„ 0,7%ig	20°	genüg. „	–	genüg. „	genüg. „
„	kochend	zieml. „	–	wenig „	wenig „
Silbernitrat					
im Schmelzfluß	200°	–	–	vollk best.	–
Zinkchlorid					
wässerige Lösung, *spez. Gew.* 2,05	40°	vollk. best.	–	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	„ „	–	wenig „	„ „
Zinksulfat					
wässerige Lösung, 25%ig	kalt	vollk. best.	–	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	„ „	–	„ „	„ „

Chemische Angriffsmittel	Versuchs-Temp.	*Fe-Si*-Guß	Chromstahl 14%ig	V2A	V4A
E. Sonstige Angriffstoffe (Nichtmetalle, Metalle, organische Stoffe, Gase, bzw. Dämpfe).					
Brom	20°	genüg. best.	unbest.	unbest.	unbest.
Chlor					
Gas in trockenem Zustande	20°	genüg. best.	unbest.	zieml. best.	genüg. best.
desgl. in feuchtem Zustande	20°	„ „	„	wenig „	zieml. „
desgl.	100°	unbest.	„	unbest.	unbest.
Chlorwasser	20°	vollk. best.	„	genüg. best.	genüg. best.
Jod	20°	–	–	unbest.	unbest.
Jodoform, Dämpfe	50°	–	–	vollk. best.	–
Schwefel, siedend	445°	genüg. best.	–	zieml. best.	zieml. best.
Acetylchlorid	kalt	–	–	vollk. best.	genüg. best.
desgl.	kochend	–	–	genüg. „	„ „
Dichloräthylen	kochend	–	–	vollk. „	–
Formaldehyd, wässerige Lösung, 40%ig	kochend	–	–	vollk. best.	vollk. best.
Methylenchlorid	kochend	–	–	vollk. best.	–
Mischung von Leinöl und 3% Schwefelsäure	200°	–	–	vollk. best.	–
Tetrachlorkohlenstoff	kochend	vollk. best.	–	vollk. best.	–
Trichloräthylen	kochend	vollk. best.	–	vollk. best.	–
Schwefelwasserstoffgas	20°	unbest.	–	vollk. best.	–
Aktivin, wässerige Lösung	20°	–	–	vollk. best.	–
Bier	20°	–	–	vollk. best.	–
desgl.	70°	–	–	„ „	–
Eisengallustinte	20°	–	–	vollk. best.	vollk. best.
desgl.	kochend	–	–	„ „	„ „
Seewasser					
Normale Zusammensetzung	kochend	–	–	vollk. best.	vollk. best.
+ 20% Natriumsulfat	„	–	–	„ „	„ „
+ 33% Natriumsulfat	„	–	–	„ „	„ „
Terpentinöl	35°	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.	vollk. best.
Wasserstoffsuperoxyd					
H_2O_2 (Perhydrol)	20°	genüg. best.	genüg. best.	vollk. best.	vollk. best.
zersetzender katalytischer Einfluß	–	vorhanden	vorhanden	nicht vorhand.	–

IV. Stahlformguß.

Der größte Teil des erzeugten Stahls wird in quadratische, polygone oder runde eiserne Formen gegossen. Aus den dabei sich ergebenden Blöcken wird er durch Walzen, Schmieden und Pressen in die Gebrauchsform übergeführt. Ein geringerer, aber immerhin noch erheblicher Teil erhält seine Gebrauchsform unmittelbar aus dem flüssigen Zustande durch Gießen in Formen, meist in solche aus feuerfestem Material (Sandformen), in Sonderfällen, bei einfacher Form, in eiserne Kokillen. Das Erzeugnis wird als Stahlformguß oder kurzweg als Stahlguß bezeichnet. Verwendung dafür finden in überwiegendem Maße Kohlenstoffstahl, für besonders hoch beanspruchte Bauteile oder, wenn besondere physikalische Eigenschaften verlangt werden, auch legierte Stähle. Mit Chrom und Nickel legierter Stahlguß zeichnet sich durch hohe Festigkeit aus; ein hoher Mangangehalt gibt ihm große Härte und macht ihn geeignet für Werkstücke, die starkem Verschleiß ausgesetzt sind, wie Straßenbahnkreuzungen, Backen für Zerkleinerungsmaschinen u. dgl. Dieser sog. Hartstahl hat einen Mangangehalt von etwa 13%. Bei Stahlguß aus Kohlenstoffstahl schwankt der Kohlenstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 0,5%, die Zugfestigkeit zwischen 38 und 60 kg/mm^2.

Bei der langsamen Abkühlung des Stahles in der Form bilden sich beim Erstarren grobe Krystalle, die für die mechanischen Eigenschaften des Stahles ungünstig sind. Durch besondere Wärmebehandlung, durch Ausglühen bei einer oberhalb des Umwandlungspunktes Ac_3 liegenden Temperatur wird das Gefüge verfeinert, wie es bei gegossenen Blöcken durch Warmverformung (Schmieden, Walzen) geschieht. Der Stahl gewinnt dadurch an Zähigkeit. Erhöhte Wirkung wird durch Vergüten, besonders bei legierten Stählen, erzielt. Für das Vergüten geeignet sind im allgemeinen allerdings nur Stücke von einfachen Formen oder geringen Abmessungen. Eine vergütende Wirkung wird auch beim Ausglühen erzielt, wenn man an der Luft rasch bis zur Rotglut abkühlt, von da ab aber, um innere Spannungen zu vermeiden, langsam. Nach geeigneter Wärmebehandlung sind die Festigkeitseigenschaften des Stahlgusses ungefähr dieselben wie die des geschmiedeten Stahls. Die Schwindung

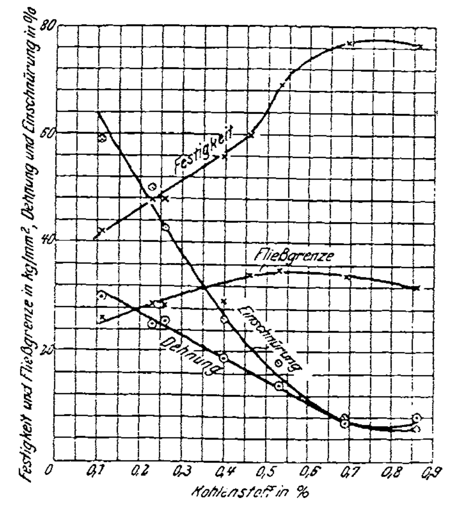


Abb. 151. Mittelwerte der Festigkeit, Dehnung, Einschnürung, Fließgrenze von Stahlguß in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt bei zweckmäßigem Glühen. (Nach OBERHOFFER.)

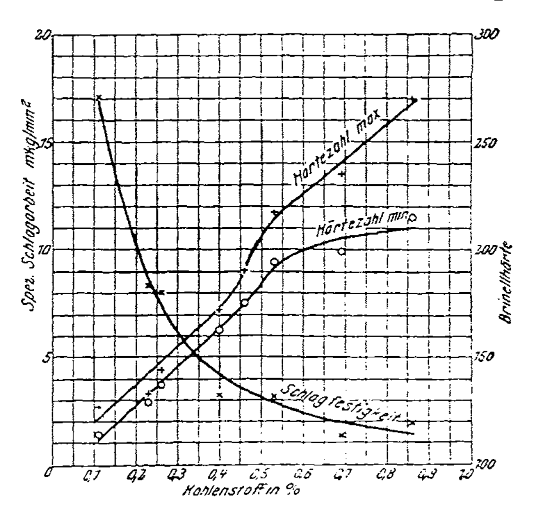


Abb. 152. Mittelwerte der Härtezahlen und der Schlagfestigkeit von Stahlguß in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt bei zweckmäßigem Glühen. (Nach OBERHOFFER).

bei Stahlgußstücken beträgt etwa 2%; sie ist doppelt so groß wie bei Gußeisenstücken. Dieser Umstand erfordert besondere Vorsicht, um die inneren Spannungen nicht zu groß werden zu lassen und Schrumpfrisse zu vermeiden. Die Formen müssen zertrümmert werden, bevor das Gußstück ganz erkaltet, um so ein freies Zusammenziehen zu ermöglichen. In Abb. 151 und 152 sind nach OBERHOFFER die Festigkeitszahlen von Stahlguß in Abhängigkeit vom Kohlenstoff wiedergegeben. Sie beziehen sich auf Stähle mit etwa 0,9% *Mn*, 0,3% *Si*, 0,028% *P* und 0,034 *S*. Mit Rücksicht auf die große Schwindung ist bei der Formgebung für Stahlgußstücke darauf zu achten, daß große und plötzliche Querschnittsänderungen nach Möglichkeit vermieden werden, weil sonst an den Übergangsstellen leicht Risse entstehen; auch muß zur Vermeidung von Lunkern dafür gesorgt werden, daß an den dickeren Stellen während der Abkühlung des flüssigen Metalls Stahl nachgefüttert wird, was sich durch Anbringen genügend großer, sog. verlorener Köpfe, in denen das Metall länger flüssig bleibt als im Stück selbst, erreicht wird. Dünnere Stellen des fertigen Werkstücks werden mitunter im Guß verstärkt, um ein Nachfließen des Metalls zu erleichtern und die Ungleichheit der Abkühlung zu mildern. Die Verwendung von Stahlguß erstreckt sich auf alle Stücke, für welche die Festigkeitseigenschaften des Gußeisens nicht genügen, deren Herstellung durch Schmieden aber der schwierigen Form wegen nicht möglich oder nur mit verhältnismäßig hohen Kosten zu erreichen ist.

V. Gußeisen (Grauguß).

Das direkt vom Hochofen kommende, meist sehr hochgekohlte Eisen bezeichnet man als Roheisen, während das aus diesem Roheisen in geeigneter Mischung mit Gußbruch und Zuschlägen in einem zweiten Schmelzgange hergestellte Material Gußeisen genannt wird. Das Roheisen wird selten zu Formstücken vergossen. Findet es doch statt, so nennt man die Erzeugnisse „Gußwaren erster Schmelzung", während die aus umgeschmolzenem Roheisen hergestellten Produkte „Gußwaren zweiter Schmelzung" genannt werden.

Die mechanischen Eigenschaften des Gußeisens sind im allgemeinen viel ungünstiger als die des Stahles; insbesondere ist Gußeisen relativ spröde; es zeigt keine Dehnung. Seine Daseinsberechtigung verdankt es zunächst seiner vorzüglichen Gießbarkeit, die die Herstellung von verwickelten Formstücken, welche auf anderem Wege nicht möglich wäre, ohne weiteres erlaubt, sodann seinem niedrigen Preise. Vom schmiedbaren Eisen unterscheidet es sich im Gefüge durch das Auftreten von Ledeburit, wenn es sich um weißes Gußeisen handelt (Hartguß), oder Graphit, wenn das Material Grauguß ist. Treten beide Gefügebestandteile auf, dann nennt man das Erzeugnis meliertes Gußeisen. Die Eigenschaften des Gußeisens sind in erster Linie eine Funktion des Gefüges und nur insoweit eine Funktion der chemischen Zusammensetzung und anderer Faktoren, als diese das Gefüge beeinflussen.

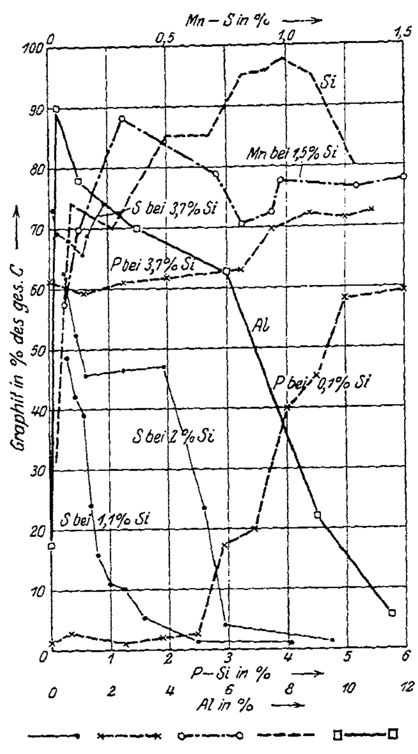


Abb. 153. Einfluß einiger Elemente auf die Graphitbildung. (Größtenteils WÜST und Mitarbeiter.)

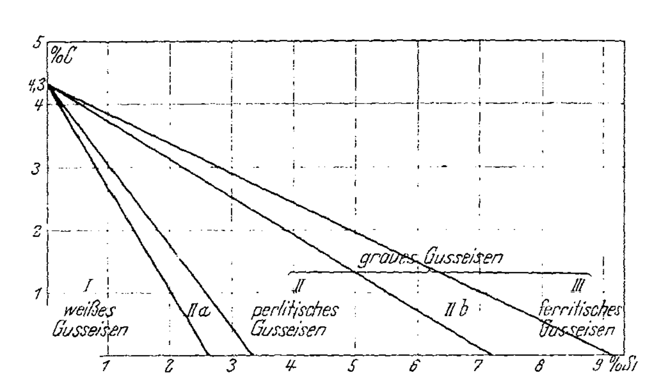


Abb. 154. Gußeisendiagramm nach MAURER.

Die Wirkung einiger Elemente auf das Gefüge, insbesondere auf die Graphitbildung, den wichtigsten Vorgang bei der Erstarrung des Gußeisens, zeigt Abb. 153 (OBERHOFFER, Das technische Eisen, 2. Aufl., S. 91). Man sieht, daß Silicium bis zu hohen Gehalten und Mangan bis zu etwa 0,3% die Graphitabscheidung fördert, daß Phosphor nur wenig Einfluß auf sie hat und daß Schwefel ganz allgemein und Mangan von etwa 0,3% ab die Graphitbildung behindert. Bei sonst gleicher Zusammensetzung wirkt steigender Kohlenstoffgehalt gleichfalls wie Silicium graphitisierend. Dieses gleiche Verhalten von Kohlenstoff und Silicium auf das Gefüge läßt sich schaubildlich nach Art der GUILLET-Diagramme darstellen (Abb. 154, MAURER, Krupp. Monatsh. 5, 115–122 [1924]). Sowohl bei konstanten Kohlenstoff- und steigenden Siliciumgehalten (Bewegung nach rechts) als auch bei konstanten Silicium- und steigenden Kohlenstoffgehalten (Bewegung nach oben) kommt man zu ferritischeren Gefügen, veranlaßt durch vermehrte Graphitabscheidung.

Durch Regulierung des Kohlenstoff- und Siliciumgehaltes läßt sich hiernach eine bestimmte Gefügeart einstellen. Während sich Silicium und Mangan unter Mischkrystallbildung teils im Ferrit, teils im Zementit der Grundmasse lösen, bildet Phosphor im Gußeisen einen eigenen Gefügebestandteil, das bei 950° unter Volumvergrößerung erstarrende, spröde Phosphideutektikum. Phosphor macht das Eisen sehr dünnflüssig und verringert die Schwindung. Die Ausdehnung durch Erstarrung des Phosphideutektikums bei 950° führt zu besonders scharfen Abgüssen, weshalb das Element gerne bei Kunstguß zulegiert wird.

Außer den Elementen wirkt die Abkühlungsgeschwindigkeit auf das Gefüge in der Art, daß mit steigender Abkühlungsgeschwindigkeit die Neigung zur Graphitbildung ab- und die Neigung zur Carbidbildung zunimmt. Diesem Einfluß kann man durch Steigerung des Kohlenstoff- oder besser durch Steigerung des Siliciumgehaltes begegnen. In Abb. 154 kommt eine größere Abkühlungsgeschwindigkeit (dünnere Wandstärken!) durch Verschiebung sämtlicher Kurven nach rechts zum Ausdruck (Abb. 155, MAURER und HOLTZHAUSSEN, *Stahl u. Eisen* **47**, 1805, 1977 [1927]). Verzögerung der Abkühlung schiebt die Kurven nach links.

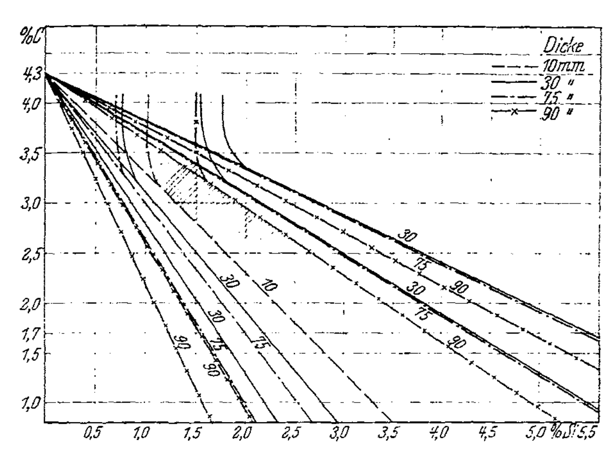


Abb. 155. Gußeisendiagramm nach MAURER und HOLTZHAUSSEN.

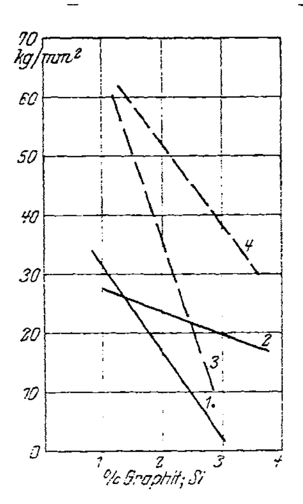


Abb. 156. Einfluß von Graphit und Silicium auf die Eigenschaften des Gußeisens.
Kurve 1 = σ_B Graphiteinfluß
„ 2 = σ_B Siliciumeinfluß
„ 3 = $\sigma_{,B}$ Graphiteinfluß
„ 4 = $\sigma_{,B}$ Siliciumeinfluß
σ_B = Zugfest. $\sigma_{,B}$ = Biegefest.

Von besonderem Einfluß auf das Gefüge ist eine Überhitzung der Schmelze. Die Graphitausbildung wird bei Überhitzung oberhalb 1500° immer feiner, bis sich eine punktförmige Verteilung einstellt, die eutektischer Graphit (SCHÜZ, *Stahl u. Eisen* **42**, 1345 [1922]) genannt wird.

Endlich beeinflußt ein Glühen des Graugusses bei Temperaturen von 675 bis 850° mit möglichst langsamer Abkühlung (höchstens 10°/Min., besser 1—2°/Min.) das Gefüge insofern, als dadurch nachträglich eine Carbidzerlegung und damit Graphit- und Ferritvermehrung möglich ist.

Für die mechanischen Eigenschaften des Graugusses ist der Einfluß des Graphits am ausschlaggebendsten. Sowohl seine Menge, als auch seine Ausbildungsform beeinflußt die mechanischen Eigenschaften. In Abb. 156 sind einige Kurven wiedergegeben, die die Abhängigkeit der Biege- und Zugfestigkeit vom Graphitgehalt zeigen. Es sei betont, daß die Werte nur für die bei vorliegenden Versuchsbedingungen erzielbaren Ausbildungsformen des Graphits gelten. Die Gesamtkohlenstoffgehalte liegen zwischen 2,6—3,99%, während die Gehalte an gebundenem Kohlenstoff allgemein etwa 1,4% sind, so daß der reine Einfluß des Graphits zum Ausdruck kommt (WÜST und KETTENBACH, *Fer.* **11**, 51—54, 65 [1913/14]).

Man kann also nach Abb. 156 eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Gußeisens durch Senkung des Graphitgehaltes oder, was in diesem Falle dasselbe ist, durch Senkung des Gesamtkohlenstoffgehaltes (etwa 2,5—2,8% C) unter entsprechender Erhöhung der Siliciumgehalte gemäß Abb. 154 und 155 erzielen. Man erhält dann meist auch eine perlitische Grundmasse ganz von selbst. Der Weg wird praktisch beschritten durch Zugabe von Stahlschrott in die Gattierung des Kupolofens (KRUPPscher Sternguß, Emmelguß, Corsallieisen).

Zwischen Carbidgehalt und Festigkeit lassen sich gleichfalls Beziehungen aufstellen (Abb. 157, SCHÜZ, *Stahl u. Eisen* **43**, 720 [1923]), nur streuen die Werte sehr stark, so daß die Angaben bloß in großen Zügen gelten. Man kann hieraus die Erkenntnis herleiten, daß eine perlitische Grundmasse bei sonst gleicher Graphitausbildung die besten mechanischen Eigenschaften gewährleistet. Technisch macht das LANZ-Verfahren (Perlitguß) von dieser Tatsache Gebrauch, wobei man überdies durch Vorwärmen der Form weitestgehende Spannungslosigkeit und durch Senkung des Siliciumgehaltes (Kurvenverschiebung nach links in Abb. 155) Vorteile beim Wachsen des Gußeisens (bleibende Vergrößerung des Volums durch Graphit- und Oxydausscheidung nach längerem Verweilen auf höheren Temperaturen) u. s. w. gewinnt. Die Schlagfestigkeit sinkt mit steigendem Graphitgehalt.

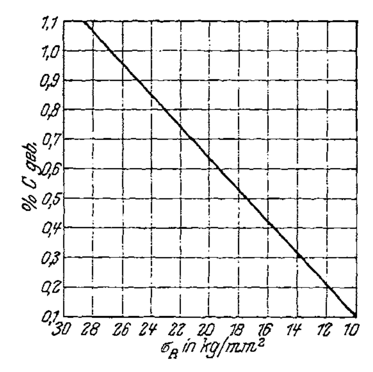


Abb. 157. Einfluß des gebundenen Kohlenstoffs auf die Zugfestigkeit.

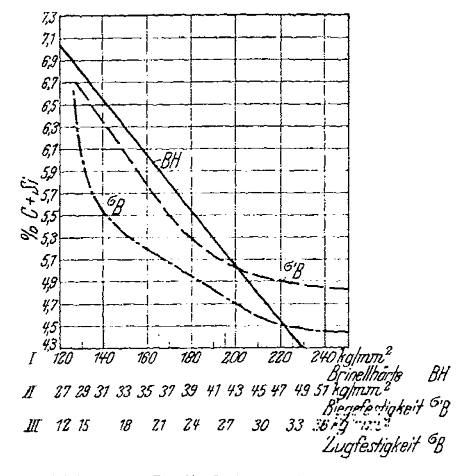


Abb. 158. Einfluß des Gehaltes $C+Si$ auf die Eigenschaften des Graugusses.

Silicium beeinflußt die mechanischen Eigenschaften des Graugusses in erster Linie durch seine die Graphitbildung fördernde Wirkung. Mit steigenden Siliciumgehalten sinken deshalb die Festigkeiten ähnlich wie mit steigendem Graphitgehalt (Abb. 156). Durch die in gleicher Richtung liegende Wirkung von Kohlenstoff und Silicium kann man die mechanischen Eigenschaften des Gußeisens auch als Funktion des Wertes Kohlenstoff + Silicium darstellen, wie es für die Zug- und Biegefestigkeit sowie für die Härte in Abb. 158 geschehen ist (KLINGENSTEIN, Die Gießerei **13**, 169 [1926]).

Da Mangan, jedenfalls oberhalb 0,3%, die Carbidbildung fördert, kann man es innerhalb gewisser Grenzen zur Steigerung der mechanischen Eigenschaften verwenden. Abb. 159 zeigt den Einfluß steigender Mangangehalte graphisch (WÜST und MEISZNER, *Fer.* **11**, 97 [1913/14]). Die Einwirkung wird immer ausgeprägter, je niedriger der Gesamtkohlenstoffgehalt ist. Kurve *1*, hochwertigem, niedriggekohltem Gußeisen entsprechend, zeigt ein Maximum der Wirkung bei 1% *Mn*; die praktische Erfahrung bestätigt diese Beobachtung.

Phosphor steigert von 0,3—0,6% die Zug- und Biegefestigkeiten; bei höheren Gehalten sinken die Werte wieder (WÜST und STOTZ, *Fer.* **12**, 89, 105 [1914/15]).

Schwefel beeinflußt in manganarmen Gußeisensorten die Festigkeiten wenig, im manganhaltigen erniedrigt er sie (Wüst und Miny, *Fer.* **14**, 97, 113 [1916/17]).

Neuerdings werden hin und wieder, besonders in Amerika, Nickel und Chrom dem Gußeisen zugesetzt in Gehalten von 1—3% *Ni* und 0,5—1% *Cr*. Zur Steigerung der mechanischen Eigenschaften gewöhnlichen Gußeisens lohnt sich ein solcher Zusatz nicht, wohl aber zur Steigerung von Verschleißfestigkeit u. s. w.

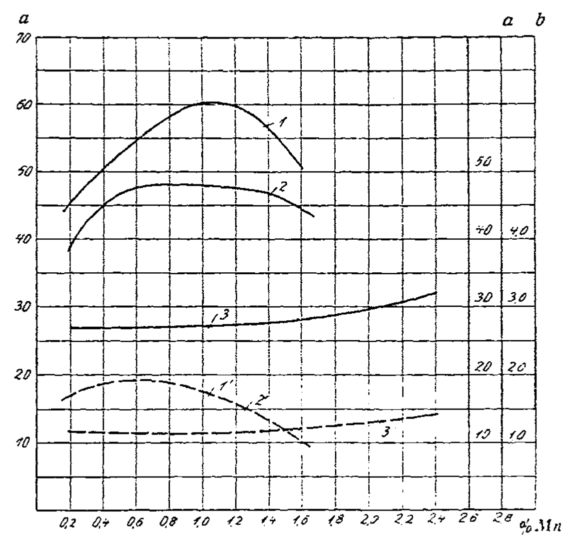


Abb. 159. Einfluß des Mangans auf die mechanischen Eigenschaften des grauen Gußeisens.

1 Biegungsfestigkeit des Gußeisens mit 2,8% *C*
2 „ „ „ „ 3,3% „
3 „ „ „ „ 3,8% „
1' Schlagfestigkeit „ „ „ 2,8% „
2' „ „ „ „ 3,3% „
3' „ „ „ „ 3,8% „

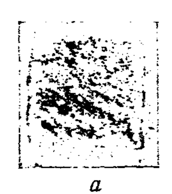
Maßstab: *a* Biegungsfestigkeit *kg/mm²*; *b* Schlagfestigkeit *mkg/cm²*

Gußeisen, dessen Graphitausbildung durch Schmelzüberhitzung besonders fein ist, zeigt nichtschmelzüberhitztem gegenüber Festigkeitssteigerungen von 50 bis 60%.

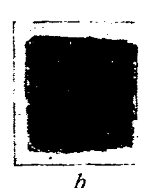
Die graphitisierende Wirkung des Glühens bringt von selbst ein Sinken der Festigkeiten mit sich.

Der Verschleißfestigkeit des Gußeisens widmet man neuerdings große Aufmerksamkeit. Man fand, daß perlitische Grundmasse die höchste Sicherheit gegen Verschleiß bietet (Lehmann, Gießerei Ztg. **23**, 596, 654 [1926]).

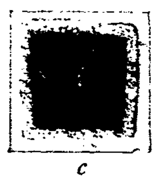
Wird von einem Gußeisen sehr hohe Säurebeständigkeit verlangt, so verwendet man hochsiliciertes Material mit etwa 14—16% *Si* und 0,5—0,6% *C*. Je höher der Siliciumgehalt ist, umso beständiger ist der Werkstoff. Diese Legierungen sind fast völlig säurefest, abgesehen von kochender *konz.* Salzsäure, rauchender Schwefelsäure bei 100°, 80%iger Phosphorsäure bei 200°, Flußsäure, kochender gesättigter Oxalsäure, wässeriger Lösung von Eisenchlorid 1 : 1 bei 50°, kochender gesättigter Kupferchlorid-



a



b



c

Abb. 160 *a*, *b*, *c*. Natürlicher Bruch von weißem Temperguß, Schwarzguß, Schwarzkernguß (nach Werkstoffhandbuch *Stahl u. Eisen*).

lösung. Unbeständig sind sie gleichfalls gegen Ätzkali, Ätznatron und Soda im Schmelzfluß. In der Tabelle (S. 180) über das Verhalten nichtrostenden Stahls gegenüber den verschiedenen Angriffsmitteln ist Siliciumguß mit aufgeführt.

VI. Temperguß.

Unter Temperguß versteht man Werkstücke, die mit weißem Bruchgefüge gegossen und dann durch bestimmte Glühverfahren entkohlt oder in der Kohlenstofform so umgewandelt werden, daß sie zäh und hämmerbar werden. Man unterscheidet zwei Hauptgruppen: Temperguß mit weißer Bruchfläche (Abb. 160 *a*), nach

„europäischem" Glühfrischverfahren hergestellt, und Temperguß mit schwarzer Bruchfläche (Abb. 160*b*), nach dem „amerikanischen" Glühverfahren, Schwarzguß genannt. Eine Abart ist der Schwarzkernguß (Abb. 160*c*), dessen Bruch einen weißen, scharf begrenzten Rand und einen schwarzen Kern zeigt.

Zwischen den beiden Hauptformen gibt es eine Reihe von Übergangsformen.

Der weiße Temperguß wird mit sauerstoffabgebenden Glühmitteln (Roteisenstein, Hammerschlag) entkohlt. Da die Entkohlung, von der Oberfläche der Stücke ausgehend, nur langsam nach innen fortschreitet, so eignen sich für den weißen Temperguß nur Stücke mit Wandstärken bis etwa 25 *mm*. Verwendet wird von vornherein ein Gußeisen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, soweit es die Rücksicht auf Schmelzen und Gießen zuläßt. Silicium fördert zwar den Temperprozeß, aber im Guß auch die Graphitausscheidung, die vermieden werden muß. Sie tritt umso leichter ein, je dicker das Stück ist und je langsamer es erkaltet. Um weißen Guß zu erhalten, muß daher auch der Siliciumgehalt niedrig gehalten werden, bei dickeren Stücken auf etwa 0,5%, während er bei dünnen bis 1% betragen kann. Der Gesamtkohlenstoffgehalt des weißen Tempergusses schwankt in weiten Grenzen, etwa zwischen 0,2 und 2,0%, wovon ungefähr die Hälfte noch als gebundener Kohlenstoff, die andere Hälfte als Temperkohle vorhanden ist. Je dünner die Stücke, desto stärker und gleichmäßiger die Entkohlung; je dicker, desto höher der Kohlenstoffgehalt im Innern. Die äußere, stark entkohlte Schicht zeigt Ferrit; nach innen tritt Perlit und Temperkohle, zuweilen auch Zementit auf.

Beim Schwarzguß, bei dem mit dem Glühen nicht eine Entkohlung, sondern nur eine Umwandlung der Kohlenstofform, des gebundenen Kohlenstoffs, in Temperkohle bezweckt wird, bewegt sich der Gesamtkohlenstoff in engeren Grenzen; er beträgt etwa 2,4—2,6%. Das Gefüge ist durch den ganzen Querschnitt homogen; es besteht aus Ferrit und Temperkohle. In Schwarzguß können auch dicke Stücke hergestellt werden.

Bei Herstellung des weißen Tempergusses spielt sich (nach Wüst) der Glühvorgang in zwei Phasen ab. Zuerst wird der Zementit in Ferrit und Temperkohle zerlegt: $Fe_3C = 3\,Fe + C$, dann folgt die Oxydation der Temperkohle durch Kohlensäure. Das dabei gebildete Kohlenoxyd wird in den Glühmitteln wieder zu Kohlensäure oxydiert und wirkt so als Sauerstoffüberträger.

$$O_2 + C = CO_2 \rightarrow CO_2 + C = 2\,CO \rightarrow CO + O = CO_2.$$

Zum Glühen wird der Temperguß in abwechselnden Lagen mit dem Glühmittel (Roteisenstein, Hammerschlag) in eiserne Gefäße (Glühtöpfe) eingepackt und dann in geeigneten Öfen auf eine Temperatur von 850—1000° gebracht, auf der er längere Zeit gehalten wird. Je dicker die Stücke, desto längere Glühdauer erfordern sie. Im allgemeinen dauert der Glühprozeß vom Einsetzen bis zum Auspacken etwa 8 Tage.

Die Festigkeitseigenschaften des weißen Tempergusses sind in hohem Maße abhängig von den Wandstärken. Je dünner die Abgüsse, umso weicher und zäher, weil weitgehend entkohlt. Zerreißstäbe können, der Ungleichmäßigkeit des Gefüges halber, nicht aus den Stücken herausgeschnitten werden, sondern müssen für sich gegossen werden. Üblich ist ein Stab von 12 *mm* Durchmesser und 60 *mm* Meßlänge, der unbearbeitet zerrissen wird. Bei hochwertigem weißen Temperguß sollen mindestens 40 kg/mm^2 Zugfestigkeit, 22 kg/mm^2 Fließgrenze und 5% Dehnung erreicht werden. Bei Schwarzguß sind die entsprechenden Zahlen: 35, 19 und 10. Bei dem weißen Temperguß wird die Bruchdehnung beeinflußt durch den Umstand, daß auch bei dem für sich gegossenen Probestab das Gefüge nicht über den ganzen Querschnitt gleichmäßig ist, sondern nur symmetrisch zur Mitte geordnet. Man kann daher aus der für den Schwarzguß geforderten größeren Dehnung nicht auf dessen größere Zähigkeit schließen.

In weißem Temperguß werden gewöhnlich die kleinen Formstücke angefertigt, die in großen Massen als Schloß-, Gewehr-, Nähmaschinenteile u. dgl. gebraucht werden, oft im Gewicht von nur wenigen Grammen. Die Hauptmenge machen Beschlagteile, Fittings, Ketten, Becher, Räder, Muttern, Zwingen u. s. w. aus, meist Stücke im Gewicht von $^1/_2$ bis 1 *kg*.

VII. Die Schlacken.

Bei den meisten metallurgischen Prozessen ist es notwendig, sog. Schlacken zu bilden. Man versteht hierunter Gemische verschiedener Oxyde, unter denen Kieselsäure, Kalk und Tonerde die wichtigsten Grundbestandteile sind. Der Zweck der Schlacken ist entweder, die Gangart und sonstigen Verunreinigungen der Erze in den flüssigen Zustand überzuführen (z. B. beim Hochofenprozeß) oder bei den Frischprozessen als Lösungsmittel (Waschmittel) zur Aufnahme der bei der Reinigung des Roheisens entstehenden Produkte zu dienen.

Die Temperatur, bei der sich aus zwei oxydischen Komponenten die Schlacke bilden kann, liegt in der Regel bei der Temperatur des beginnenden Platzwechsels der einen oder anderen Komponente (innere Diffusion der einen Komponente in die andere in festem Zustande). Der Beginn des Platzwechsels fällt mit demjenigen Temperaturpunkte zusammen, bei dem die feinbaulichen Teilchen einer der beiden Komponenten eine Schwingungsamplitude erreicht haben, die zur Abtrennung vom reinen Mutterkrystall ausreicht. In diesem Augenblick kann Reaktion oder Diffusion mit dem benachbarten fremden Krystall erfolgen (TAMMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 875 [1926]).

Zwischen CaO und SiO_2 liegt der Beginn der Reaktion bei 770°, der niedrigste *Schmelzp.* des binären Systems zwischen 1400 und 1550° (s. Abb. 161); zwischen MgO und SiO_2 liegt der Beginn der Reaktion bei 750°, der niedrigste *Schmelzp.* des binären Systems bei 1500° (s. Abb. 165).

Die Temperatur, bei der die Schlacke im festen Zustande gebildet wird, ist in hohem Maße abhängig von der Korngröße der Bestandteile; dasselbe gilt für das Auflösen von Körnern der einen Komponente oder ternärer Bestandteile in einer bereits geschmolzenen Schlacke.

Multipliziert man die absoluten Temperaturen der *Schmelzp.* von zwei oxydischen Komponenten, zwischen denen die Platzwechselreaktion erfolgen soll, mit 0,57, so erhält man zwei absolute Temperaturen, zwischen denen der Beginn der Reaktion zu erwarten ist.

Da bei der Anwendung der verschiedenen Schlacken ihre Schmelzbarkeit eine Hauptrolle spielt, wäre die Kenntnis ihrer Schmelzdiagramme von erheblichem Nutzen. Die Ermittlung der letzteren ist jedoch mit größeren Schwierigkeiten verbunden als die Aufstellung der Zustandsdiagramme von Legierungen, da bei vielen Schlacken der Übergang aus dem geschmolzenen Zustand in den festen stetig verläuft und meist nicht durch einen Temperaturpunkt ausgezeichnet ist. Nimmt man von einer Legierung eine Abkühlungskurve auf, so läßt sich der Erstarrungsbeginn deutlich dadurch feststellen, daß auf der Abkühlungskurve Knicke oder Haltepunkte auftreten. Bei der Aufnahme der Abkühlungskurve einer Schlacke, namentlich einer kieselsäurereichen, finden sich derartige Knickpunkte nicht oder vielfach doch so verschleppt, daß man keine bestimmte Temperatur für ihr Auftreten angeben kann. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, daß die Schlacken nicht oder nur sehr schwer krystallisieren und beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand teilweise amorph bleiben und in Form von Gläsern allmählich festwerden.

Infolge der unregelmäßigen und schwer nachzuweisenden Wärmetönungen bei der Erstarrung und Schmelzung der Oxydgemische können zur Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte nicht die gleichen Verfahren Anwendung finden, wie dies bei den Legierungen der Fall ist. Man hat verschiedene Methoden vorgeschlagen, den Schmelzpunkt von Schlacken zu bestimmen, unter anderen z. B. die Bestimmung des Kegelschmelzpunktes. Es wird aus dem zu untersuchenden Material eine gewisse Menge gepulvert und aus dem angefeuchteten Pulver ein Kegel geformt. Dieser wird gleichzeitig mit Segerkegeln von bekanntem Schmelzpunkt erhitzt und diejenige Temperatur festgestellt, bei welcher der Kegel so weit erweicht ist, daß er sich umgebogen hat und mit der Spitze die Unterlage berührt. Neuerdings wird vielfach die mikroskopische Schmelzpunktbestimmung angewendet. Hierbei wird das zu untersuchende Material eingeschmolzen, zur Erstarrung gebracht, dann zerschlagen und ein Splitter langsam erhitzt. Mit dem Mikroskop beobachtet man eine scharfe Kante des Splitters und nennt Schmelztemperatur diejenige, bei der die Kante anfängt unscharf zu werden bzw. abzuschmelzen. Ein anderes Mittel zur Bestimmung der Schmelzbarkeit von Schlacken ist die Ermittlung ihres Wärmeinhalts in geschmolzenem Zustande. Zu diesem Zweck wird das geschmolzene Material in eine gewogene Wassermenge von bekannter Temperatur eingegossen und

die Temperaturerhöhung gemessen. Aus der Gewichtsmenge der eingegossenen Schlacke und der Temperaturerhöhung des Wasserbades läßt sich dann die Schmelzwärme dieser Schlacke berechnen. Einige Zahlen sind folgende: Hochofenschlacke 496 *W. E.*, Thomasschlacke 536 *W. E.* (s. auch Abb. 174).

Es ist also verständlich, daß, je grobkörniger die einzelnen Bestandteile sind, umso langsamer die Diffusion der einzelnen Bestandteile ineinander vor sich geht und umso stärker die Schlacke erhitzt werden muß, um eine gleichmäßige Schmelze zu ergeben. Der Einfluß der Korngröße ist z. B. sehr merklich bei der Verhüttung von Manganerz. Sind Manganerze mit Kieselsäure verunreinigt, so verschlackt bei einer gewissen Temperatur das Manganoxydul mit der Kieselsäure. Die Temperatur liegt aber umso höher, je größer die einzelnen Kieselsäurekörner sind.

Im folgenden sind die Diagramme einiger Oxydschmelzen wiedergegeben, von denen in erster Linie die *Schmelzp.* interessieren.

Diese Diagramme und die Zusammenstellungen der wichtigsten Diagrammpunkte sind BOEKE-EITEL, Phys. chem. Petrographie, entnommen.

1. Binäre Systeme:		Ausgezeichnete Punkte in der
a) SiO_2-CaO	Abb. 161	Tabelle zu Abb. 161
b) SiO_2-Al_2O_3	„ 162	„ „ „ 162
c) CaO-Al_2O_3	„ 163	„ „ „ 163
d) MnO-SiO_2	„ 164	„ „ „ 164
e) MgO-SiO_2	„ 165	„ „ „ 465
f) MgO-Al_2O_3	„ 166	
g) FeO-SiO_2 im Vergleicn mit CaO-SiO_2	„ 167	

h) Abb. 168. Zusammenstellung des Schmelzbeginnes einiger binärer oxydischer Systeme nach VOGT.

2. Ternäre Systeme:		
a) CaO-SiO_2-Al_2O_3	Abb. 169	Tabelle zu Abb. 169
b) CaO-SiO_2-MgO	„ 170	„ „ „ 170
c) CaO-Al_2O_3-MgO	„ 171	„ „ „ 171
d) MgO-SiO_2-Al_2O_3	„ 172	„ „ „ 172

3. Quaternäres System:
CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO . . . . „ 173

Bezeichnung in Abb. 161	Zusammensetzung in *Gew.-%*		Art des Gleichgewichtes	Temperatur
	CaO	SiO_2		
A	0	100	*Schmelzp.* von α-Christobalit	1710° ± 10°
B	0	100	Umwandlung α-Christobalit → α-Tridymit	1470°
C	0	100	Umwandlung α-Tridymit → α-Quarz	870°
D	0	100	Umwandlung von α-Quarz → β-Quarz	575°
E	37	63	Eutektikum von α-Tridymit und Pseudowollastonit	1436°
F	48,2	51,8	*Schmelzp.* von Pseudowollastonit	1540°
G	48,2	51,8	Umwandlung von Pseudowollastonit in Wollastonit	1200°
H	54	46	Eutektikum von Pseudowollastonit und $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2$	1455°
H'	58,2	41,8	Inkongruenter *Schmelzp.* von $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2 \rightleftarrows 2\,CaO \cdot SiO_2$ + Schmelze	1475°
I	65	35	*Schmelzp.* von α-2 $CaO \cdot SiO_2$	2130°
K	65	35	Umwandlung von α-2 $CaO \cdot SiO_2 \rightleftarrows$ β-Form	1420°
L	65	35	Umwandlung von β-2 $CaO \cdot SiO_2 \rightleftarrows$ γ-Form	675°
M	67,5	32,5	Eutektikum von α-2 $CaO \cdot SiO_2$ und CaO	2065°
N	63,6	26,4	Bildung von $3\,CaO \cdot SiO_2$ aus $2\,CaO \cdot SiO_2$ und CaO	etwa 1900°
O	100	0	*Schmelzp.* von CaO	2572° ± 3°

Bezeichnung in Abb. 162	Zusammensetzung in *Gew.-%*		Art des Gleichgewichtes	Temperatur
	Al_2O_3	SiO_2		
A	0	100	*Schmelzp.* von α-Christobalit	1710° ± 10°
B	etwa 10	90	Eutektikum von α-Christobalit und Sillimanit	etwa 1600°
C	62,85	37,15	*Schmelzp.* von Sillimanit	1816° ± 10°
D	etwa 64	36	Eutektikum von Sillimanit und Korund	etwa 1810°
E	100	0	*Schmelzp.* von Korund	2050° ± 4°

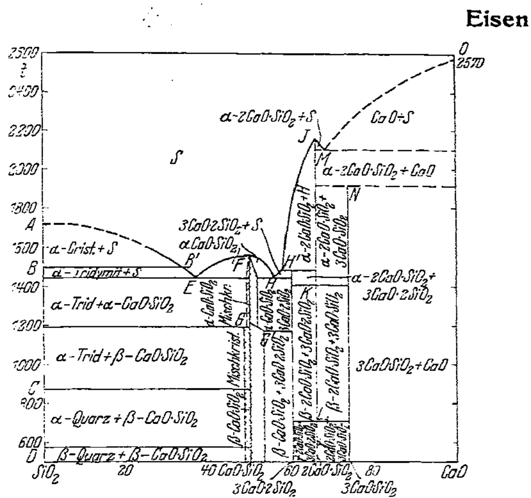


Abb. 161. System SiO_2-CaO (nach SHEPHERD und RANKIN, revidiert von FERGUSON und MERWIN).

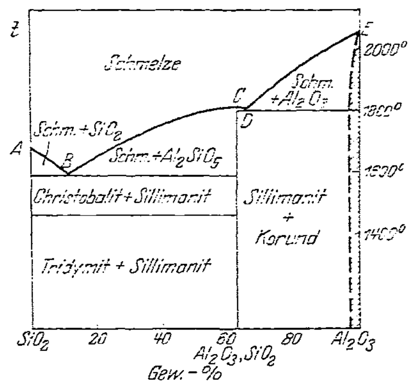


Abb. 162. System Al_2O_3-SiO_2 (Sillimanit-Diagramm).

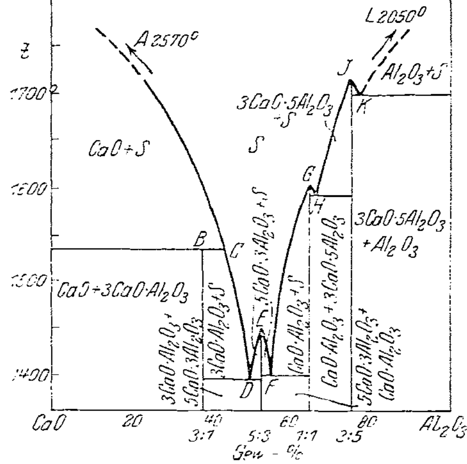


Abb. 163. System CaO-Al_2O_3 (nach SHEPHERD und RANKIN).

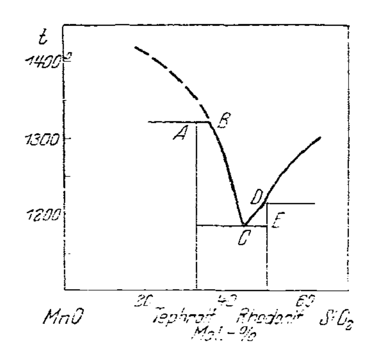


Abb. 164. Das System SiO_2-MnO.

Bezeichnung in Abb. 163	Chemische Formel	Zusammensetzung in Gew.-%		Art des Gleichgewichtes	Temperatur
		Al_2O_3	CaO		
A	CaO	0	100	*Schmelzp.* von CaO	2570°
B	$3\,CaO \cdot Al_2O_3$	37,78	62,22	Inkongruentes Schmelzen von $3\,CaO \cdot Al_2O_3$	1535° ± 2°
C	–	41	59	unter Zerfall in festes CaO und Schmelzlösung C	
D	–	50	50	Eutektikum $3\,CaO \cdot Al_2O_3$ und $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$	1395° ± 5°
E	$5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$	52,22	47,78	*Schmelzp.* von $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$	1455° ± 5°
F	–	53	47	Eutektikum von $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$ und $CaO \cdot Al_2O_3$	1400° ± 5°
G	$CaO \cdot Al_2O_3$	64,55	35,45	*Schmelzp.* von $CaO \cdot Al_2O_3$	1600° ± 5°
H	–	66,5	33 5	Eutektikum von $CaO \cdot Al_2O_3$ und $3\,CaO \cdot 5\,Al_2O_3$	1590° ± 5°
I	$3\,CaO \cdot 5\,Al_2O_3$	75,22	24,78	*Schmelzp.* von $3\,CaO \cdot Al_2O_3$	1720° ± 10°
K	–	76	24	Eutektikum von $3\,CaO \cdot 5Al_2O_3$ und Al_2O_3	1700° ± 10°
L	Al_2O_3	100	0	*Schmelzp.* von Al_2O_3	2050°

Bezeichnung in Abb. 164	Zusammensetzung in *Mol*-%		Art des Gleichgewichtes	Temperatur
	SiO_2	MnO		
A	33,3	66,7	Inkongruenter *Schmelzp.* von Tephroit	1323°
B	36,6	63,4	Schmelze im Gleichgewicht mit Tephroit und Manganosit	1323°
C	45	55	Eutektikum Tephroit und Rhodonit	1183°
D	49	51	Inkongruenter *Schmelzp.* von Rhodonit	1215°
E	50	50	Schmelze im Gleichgewicht mit Rhodonit und SiO_2	1215°

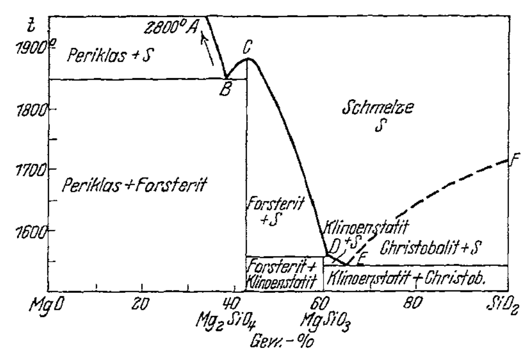
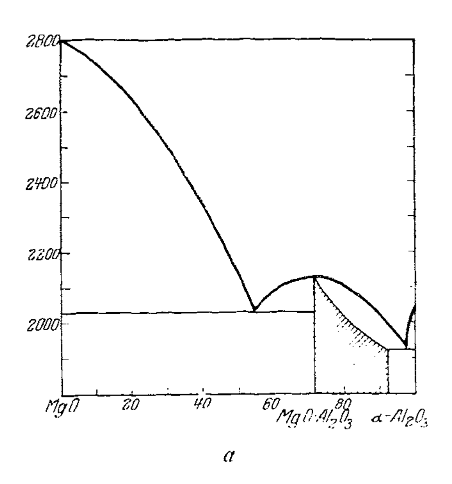
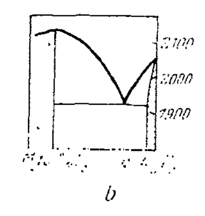


Abb. 165. System SiO_2-MgO nach ANDERSEN und BOWEN.



a



b

Abb. 166 *a* und *b*. System MgO-Al_2O_3.

$MgO \cdot Al_2O_3$ (Spinell) bildet mit $\alpha = Al_2O_3$ (α = Korund) eine fast vollständige Reihe von Mischkrystallen (s. Abb. 166a), dagegen mit $\beta = Al_2O_3$ (β = Korund) keine feste Lösung (Abb. 166b).

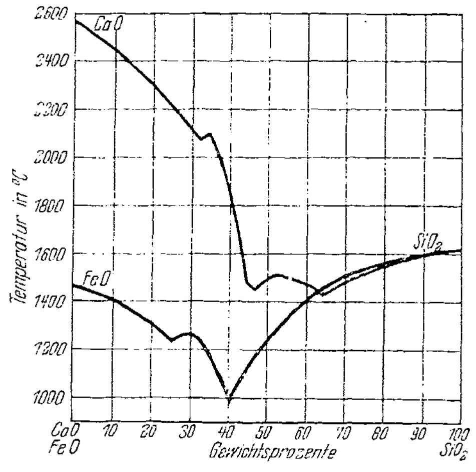


Abb. 167. Zustandsdiagramm CaO-SiO_2 und FeO-SiO_2.

Punkte im Diagramm Abb. 165	Feste Phasen	Flüssige Phasen (*Gew.*-%)	Temperatur
A	Periklas MgO	MgO 100%	2800° (nach C. W. KANOLT)
B	Periklas + Forsterit $2MgO \cdot SiO_2$	$< 14\%$ MgO $< 86\%$ $2MgO \cdot SiO_2$	1850° ± 20°
C	Forsterit	100% $2MgO \cdot SiO_2$	1890° ± 20°
D	Forsterit + Klinoenstatit	97,5% $MgO \cdot SiO_2$ 2,5% SiO_2	1557° ± 2°
E	Klinoenstatit + Christobalit	87,5% $MgO \cdot SiO_2$ 12,5% SiO_3	1543° ± 2°
F	Christobalit	100% SiO_2	1710 ± 10°

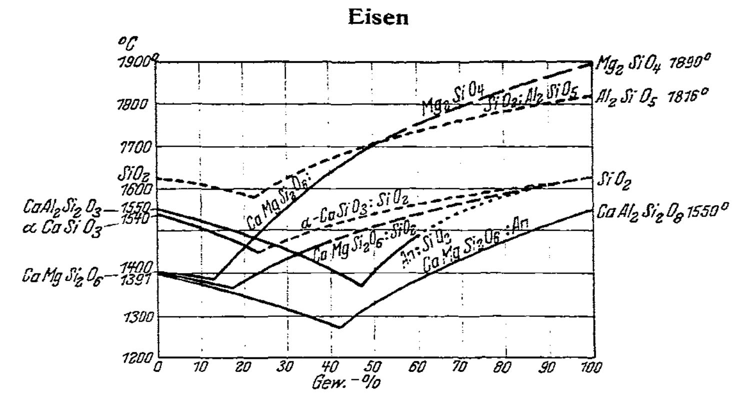


Abb. 168. Schmelzbeginn einiger binärer Silicatsysteme.

Ternäre Verbindungen des Systems SiO_2-Al_2O_3-CaO zu Abb. 169.

Zusammensetzung	Krystallsystem	Krystallhabitus	Spaltbarkeit	Dichte	Optische Orientierung	Lichtbrechung α β γ	Opt. Char.	Achsenwinkel	Bemerkungen
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ Anorthit	triklin	Leisten, Tafeln	gut nach (001) und (010)	2,765	Auslöschungsschiefe auf (001) = —35°	1,576 1,585 1,589 Doppelbrechung 0,013	—	groß	Polysynthetische Zwillingsbildung nach (010)
$2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ Gelenith	tetragonal	Körner	deutlich nach (001)	3,038	c = α	1,568 ¦ 1,669 Doppelbrechung schwach	—	einachsig	Leicht krystallisierend
$3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	vielleicht rhombisch	Fasern			Längsrichtung = γ	1,675 ¦ 1,685 Doppelbrechung etwa 0,01	+	groß	Feinfaserige Aggregate, Achsenebene ‖ Längsrichtung

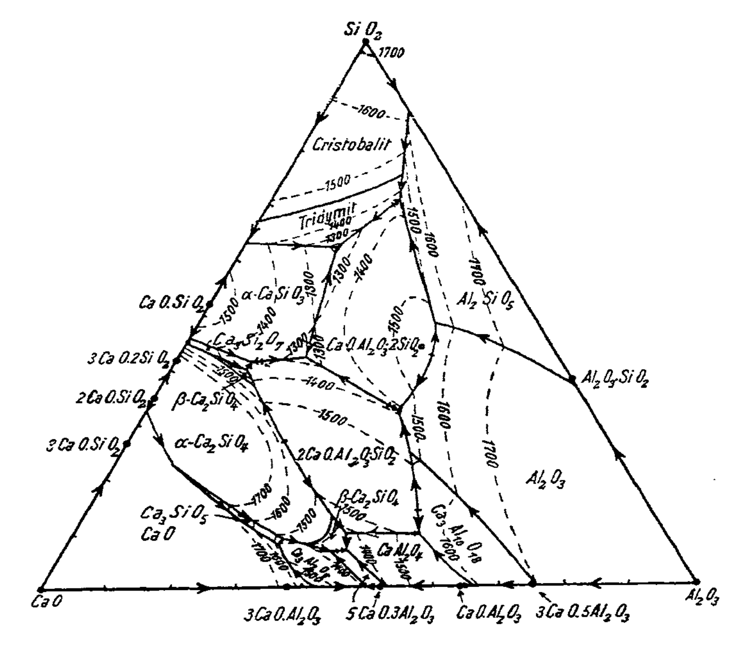


Abb. 169. Das ternäre System SiO_2-Al_2O_3-CaO nach RANKIN.

Tabelle zu Abb. 169.

Formel	Zusammensetzung in *Gew.-%*			Art des Schmelz- oder Zerfallsgleichgewichtes	Temperatur in °C
	CaO	Al_2O_3	SiO_2		
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$	20,09	36,63	43,28	Kongruentes Schmelzen	1550 ± 2
$2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	40,83	37,19	21,98	Kongruentes Schmelzen	1590 ± 2
$3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	50,9	30,9	18,2	Dissoziation in β-$2\,CaO \cdot SiO_2$ und $CaO \cdot Al_2O_3$	1335 ± 5

Ternäre invariante Punkte.

Krystallphasen im Gleichgewicht	Zusammensetzung in *Gew.-%*			Temperatur in °C
	CaO	Al_2O_3	SiO_2	
a) Ternäre Eutektika.				
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + SiO_2 + \alpha\text{-}CaO \cdot SiO_2$	23,25	14,75	62	1170 ± 5
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + Al_2O_3 \cdot SiO_2 + SiO_2$	9,8	19,8	70,4	1345 ± 5
$2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 3\,CaO \cdot 2\,SiO_2 + \alpha\text{-}CaO \cdot SiO_2$ . .	47,2	11,8	41	1310 ± 5
$2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + CaO \cdot Al_2O_3 + 3\,CaO \cdot 5\,Al_2O_3$ . .	37,5	53,25	9,25	1505 ± 5
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + 2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + \alpha\text{-}CaO \cdot SiO_2$	38	20	42	1265 ± 5
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_3 + 2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + Al_2O_3$ . . .	29,2	39	31,8	1380 ± 5
β-$2\,CaO \cdot SiO_2 + CaO \cdot Al_2O_3 + 5\,CaO \cdot 3Al_2O_3$	49,5	43,7	6,8	1335 ± 5
β-$2\,CaO \cdot SiO_2 + 3\,CaO \cdot Al_2O_3 + 5\,CaO \cdot 3Al_2O_3$	52	41,2	6,8	1335 ± 5
b) Sinkende Gabelung.				
$CaO + \alpha\text{-}2\,CaO \cdot SiO_2 + 3\,CaO \cdot SiO_2$	68,4	9,2	22,4	1900 ± 20
c) Steigende Gabelungen.				
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + Al_2O_3 + Al_2O_3 \cdot SiO_2$	15,6	36,5	47,9	1512 ± 5
$2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 +$ β-$2\,CaO \cdot SiO_2 + CaO \cdot Al_2O_3$ . .	48,3	42	9,7	1380 ± 5
$2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 3\,CaO \cdot 2\,SiO_2 +$ β-$2\,CaO \cdot SiO_2$.	48,2	11,9	39,9	1335 ± 5
$3\,CaO \cdot 5\,Al_2O_3 + 2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + Al_2O_3$	31,2	44,5	24,3	1475 ± 5
$3\,CaO \cdot SiO_2 + 3\,CaO \cdot Al_2O_3 + \alpha\text{-}2\,CaO \cdot SiO_2$	58,2	33	8,7	1455 ± 5
$CaO + 3\,CaO \cdot SiO_2 + 3\,CaO \cdot Al_2O_3$	59,7	32,8	7,5	1470 ± 5

Punkte in der Abb. 170	Krystallphasen	Gewichtsprozente			Temp. ± 5° C	Art des Quintupelpunktes
		CaO	MgO	SiO_2		
1	Diopsid + Tridymit + $5\,CaO \cdot 2\,MgO \cdot 6\,SiO_2$	30,6	8,0	61,4	1320	Eutektikum
3	$5\,CaO \cdot 2\,MgO \cdot 6\,SiO_2$ · Mischkrystalle + Diopsid + $2\,CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$	36,0	12,6	51,4	1350	Eutektikum
4	$2\,CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$ + Forsterit + Diopsid	29,8	20,2	50,0	1157	Eutektikum
6	Pseudowollastonit + $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2$ + $2\,CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$	49,2	6,3	44,5	1377	Eutektikum
7	β-$Ca_2SiO_4 + 3\,CaO \cdot 2\,SiO_2 + 2\,CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$	49,5	6,2	44,3	1387	Aufsteigende Gabelung
8	α-$2\,CaO \cdot SiO_2$ + Monticellit-Mischkrystalle + $2\,CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$	39,0	18,3	42,7	1436	Eutektikum
9	Forsterit + Monticellit-Mischkrystalle + $2\,CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$	33,3	22,3	44,4	1436	Aufsteigende Gabelung
10	MgO + Monticellit-Mischkrystalle + α-$2\,CaO \cdot SiO_2$	37,3	22,3	40,3	1498	Aufsteigende Gabelung
11	MgO + Monticellit-Mischkrystalle + Forsterit	32,1	26,4	41,5	1502	Absteigende Gabelung
12	$CaO + MgO +$ α-$2\,CaO \cdot SiO_2$ . .	nicht genau bestimmt			>1900	Eutektikum
13	Pseudowollastonit + $5\,CaO \cdot 2\,MgO \cdot 6\,SiO_2 + 2\,CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$.	36,7	12,3	51,0	1365	Absteigende Gabelung
14	Pseudowollastonit + Wollastonit-Mischkrystalle + $5\,CaO \cdot 2\,MgO \cdot 6\,SiO_2$-Mischkrystalle	31,4	7,6	61,0	1340	Umwandlungspunkt
15	Pseudowollastonit + Wollastonit-Mischkrystalle + Tridymit . . .	31,3	7,2	61,5	1335	Umwandlungspunkt
16	Tridymit + Wollastonit-Mischkrystalle + $5\,CaO \cdot 2\,MgO \cdot 6\,SiO_2$-Mischkrystalle	nahezu wie b. Punkt 15			1330	Aufsteigende Gabelung

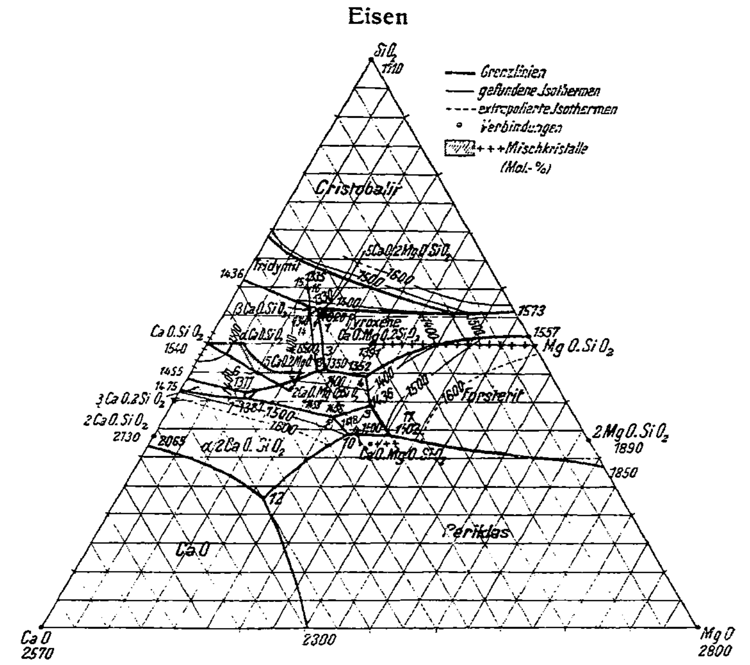


Abb. 170. Das ternäre System SiO_2-MgO-CaO nach FERGUSON und MERWIN.

Tabelle zu Abb. 171.

Invariante Punkte	Zusammensetzung i. Gew.-%			Bodenkörper im Gleichgewicht	Charakteristik des Punktes	Temperatur
	CaO	Al_2O_3	MgO			
1	51,5	42,3	6,2	CaO; MgO; $3\,CaO \cdot Al_2O_3$	Übergangspunkt	1450° ± 5°
2	46	47,7	6,3	MgO; $3\,CaO \cdot Al_2O_3$; $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$	Eutektikum	1345° ± 5°
3	41,5	51,8	6,7	MgO; $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$; $CaO \cdot Al_2O_3$	Eutektikum	1345° ± 5°
4	40,7	52,4	6,9	MgO; $CaO \cdot Al_2O_3$; $MgO \cdot Al_2O_3$	Übergangspunkt	1370° ± 5°
5	33,3	63,2	3,5	$MgO \cdot Al_2O_3$; $CaO \cdot Al_2O_3$; $3\,CaO \cdot 5\,Al_2O$	Übergangspunkt	1550° ± 5°
6	21	74	5	$MgO \cdot Al_2O_3$; Al_2O_3; $3\,CaO \cdot 5\,Al_2O_3$	Übergangspunkt	1680° ± 20°

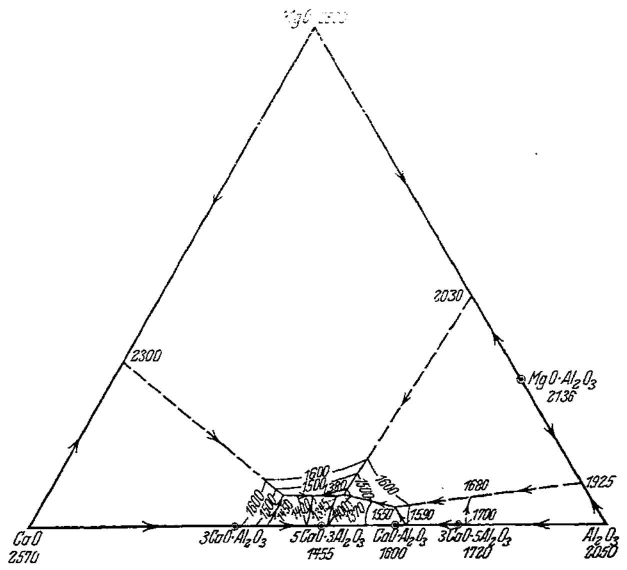


Abb. 171. Das ternäre System Al_2O_3-MgO-CaO nach RANKIN und MERWIN.

Tabelle zu Abb. 172.

Zusammensetzung . . .	1 E	2	3	4	5 E?	6 E	7
MgO	20,3	10,0	16,1	25,7	25,0	56,0	15,2
Al_2O_3	18,3	23,5	34,8	22,8	21,0	16,0	42,0
SiO_2	61,4	66,5	49,1	51,5	54,0	28,0	42,8
Temperatur °C ± 5° . .	1345	1425	1460	1370	1360	1700	1575
Krystallarten im Gleichgewicht	Klinoenstatit + SiO_2 + Cordierit	SiO_2 + Sillimanit + Cordierit	Cordierit + Sillimanit + Spinell	Spinell + Cordierit + Forsterit	Forsterit + Klinoenstatit + Cordierit	Forsterit + Periklas + Spinell	Corderit + Spinell + Sillimanit

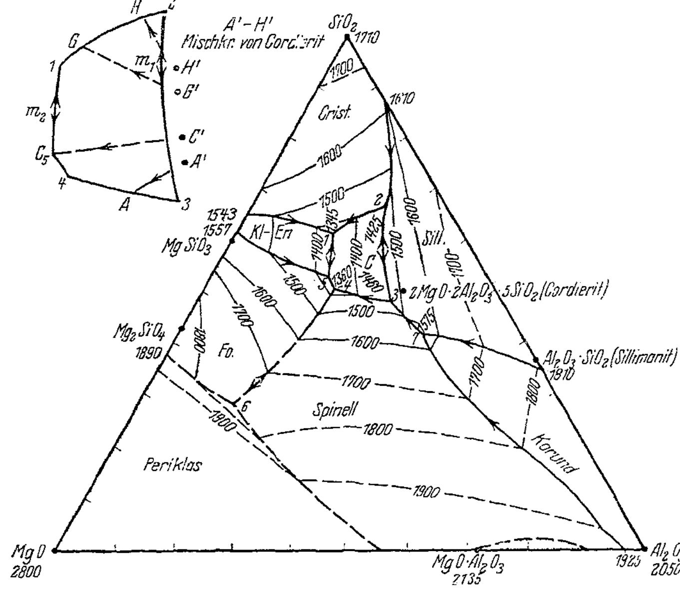


Abb. 172. Das ternäre System SiO_2-Al_2O_3-*MgO* nach MERWIN und RANKIN.

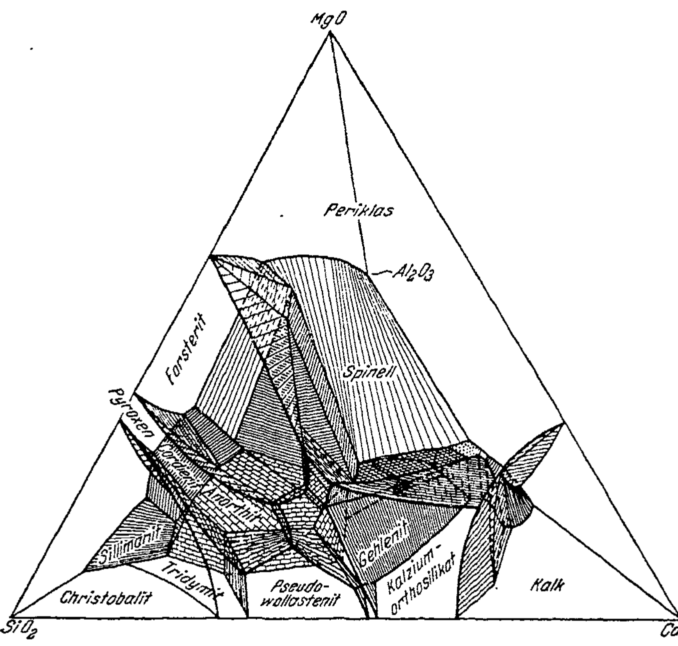


Abb. 173. Das Vierstoffsystem *MgO*-SiO_2-*CaO*-Al_2O_3.

Für die Schlackenbildung, besonders im Hochofen, interessieren die sekundären Krystallisationsvorgänge nicht, die erst eine erhebliche Bedeutung erlangen für die technische Verwendung der erstarrten Hochofenschlacken, auf die hier nicht eingegangen werden soll (Näheres s. bei GLASER, Archiv Eisenhüttenwesen **2**, 73 [1928]; GUTTMANN, *Stahl u. Eisen*, **46**, 1423 [1926]).

Man hat also bei der Bestimmung des *Schmelzp.* einer Schlacke scharf zu unterscheiden, ob es sich um eine bereits vorgebildete (homogenisierte) Schlacke handelt (die z. B. bereits einmal flüssig gewesen ist) oder nicht.

Bei flüssigen Schlakken der metallurgischen Prozesse interessieren folgende Eigenschaften:

1. Chemische Eigenschaften: *a)* Analytische Zusammensetzung; *b)* Bindungsverhältnisse, Menge an „freien" sauren oder basischen Oxyden, von denen die Reaktionsfähigkeit der Schlacke im Einzelfalle zum größten Teile abhängt.

2. Physikalische Eigenschaften: *a) Schmelzp.*;

b) Fluidität bzw. Viscosität oder innere Reibung = reziproker Wert der Fluidität; *c)* Oberflächenspannung; *d)* elektrische Leitfähigkeit; *e)* Wärmeleitfähigkeit; *f)* Dichte; *g)* spezifische Wärme; *h)* Schmelzwärme und Wärmeinhalt.

Die unter 2 *a)* bis *f)* angeführten physikalischen Eigenschaften der Schlacke versprechen auch Aufschluß über den Molekularzustand der Schmelze und sind eine unbedingt notwendige Ergänzung der Kenntnisse der chemischen Eigenschaften.

Für die praktische Seite der Metallurgie interessiert zunächst der Liquiduspunkt einer Schlacke. Da aber viele Schlacken an diesem ihrem *Schmelzp.* noch außerordentlich zähflüssig sind (die genaue Festlegung des Liquiduspunktes macht aus diesem Grunde auch Schwierigkeiten), so ist auch die Kenntnis der Viscosität einer Schlacke oberhalb des Liquiduspunktes sehr wichtig.

Sodann interessieren einige weitere Eigenschaften, die man unter dem Sammelbegriff Schmelzbarkeit einordnet, und die die Begriffe Schmelztemperatur und Schmelzwärme einschließen. Für die Wirtschaftlichkeit des Hochofenprozesses ist es wichtig, bei der Erzeugung einer bestimmten Roheisensorte einen möglichst niedrigen Brennstoffverbrauch zu erzielen.

Will man ein Roheisen mit hohem *Mn*- und *Si*-Gehalt erzeugen, so bedarf man einer hohen Temperatur, da MnO und SiO_2 sich erst bei hohen Temperaturen weitgehend reduzieren lassen; im Interesse eines geringen Koksverbrauches wird man daher die Möllerstoffe so gattieren, daß eine Schlacke mit niedriger spezifischer Wärme resultiert, wodurch bereits bei niedrigem Kokssatz eine große Wärmekonzentration, also hohe kritische Temperatur, erzielt wird. Die Schlacke darf aber nicht schwerer und nicht leichter schmelzbar sein, als zur Erzeugung der kritischen Temperatur erforderlich ist.

Roheisen mit niedrigem *Mn*- und *Si*-Gehalt muß mit „leichtschmelzbaren" Schlacken erschmolzen werden, besonders wenn das Gewicht der Schlacke groß ist.

Die Hochofenmöllerberechnungen fußen meist auf dem Diagramm CaO-SiO_2-Al_2O_3, und es haben sich als Grundlage für die Möllerrechnung Zustandsgebiete in diesem Diagramm ergeben, die zwischen

52—68% SiO_2 bzw. 37—50% SiO_2
10—20% Al_2O_3 8—28% Al_2O_3
17—33% CaO 32—50% CaO liegen.

Die ternären eutektischen Schmelzpunkte werden durch die Gegenwart von FeO und MnO noch erniedrigt.

Die Viscosität der Schlacken steigt im allgemeinen mit steigendem SiO_2-Gehalt oder mit steigendem CaO-Gehalt; sie wird verringert durch wachsende Gehalte an MnO und FeO.

Im folgenden sind einige Viscositätsuntersuchungen angegeben, die FEILD[1] am System CaO-SiO_2-Al_2O_3 angestellt hat.

Viscosität von Schlacken nach FEILD und Mitarbeitern.

FeO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	CaS	1350°	1400°	1450°	1500°	1525°	1550°	1600°
		32,3	38,0	29,7				10					
		33,0	36,0	30,2				4					
		34,5	34,0	31,5				4					
		36,1	31,0	32,9				6					
		36,9	29,5	33,6				8					
		37,7	28,0	34,3				10					
		42	10	48				4					
		38,3	13,1	48,6				17					

[1] FEILD, Bureau of Mines, Paper 157 [1916]; *Trans. Faraday Soc.* **1917**; FEILD und ROYSTER, Bureau of Mines, Paper 187 [1917]; 189 [1918].

FeO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	CaS	1350°	1400°	1450°	1500°	1525°	1550°	1600°
		36,6	14,41	49						23			
		33	18	49				8					
		26,7	23,7	49,6				2					
		23,5	28,0	48 5				2,7					
		19,3	32,0	48,7				5					
		16,2	35,0	48,8				10					
–	0,40	35,76	13,36	42,11	3,94	3,70	8	5	3,5	2,5	2,3	2,2	
0,07	0,21	31,54	14,79	47,65	1,80	3,56		30	4,8	3,8	3,4	2,9	
0,28	0,33	33,67	26,22	26,67	6,43	4,86	8	5,1	3,5	2,6	2,25		
0,47	0,35	18,30	35,39	31,24	9,69	4,07	26	7,5	4,1	2,3	1,6		
		50	7	43					5,8	4,3		3,4	2,6
		43	7	50					2,6	2,3		2,0	1,8
		49	9	42					6,1	4,5		3,5	2,8
		46	9	45					4,4	3,3		2,7	2,2
		42	9	49					3,3	2,8		2,4	2,1
		49	11	40					8,5	6,4		5,0	3,9
		42	11	47					4,7	3,7		3,0	2,4
		49	13	38					8,6	6,6		5,1	4,1
		41	13	46					3,6	2,8		2,3	1,9
		38	13	48					9,0	6,5		5,2	4,3
		48	15	37					7,7	5,7		4,5	3,7
		40	15	45					4,1	3,1		2,5	2,1
		37	15	48					9,6	6,7		5,0	3,9
		47	17	34					6,9	4,6		3,1	2,2
		33	17	50					10,6	6,9		4,4	3,2
		45	19	36					9,9	7,1		5,4	4,1
		40	19	41					17,4	10,9		7,6	5,8
		31	19	50					5,4	3,5		2,3	1,6
		42	21	37					30,9	17,1		13,1	10 3
		34	21	45					13,2	9,3		6,4	4,3
		29	21	50					3,2	2,2		1,5	1,2
		38	23	39					16,1	12,4		9,4	7,4
		30	23	47					19,0	7,3		4,1	2,7
		28	23	49					4,1	2,6		1,7	1,2
		39	24	37					14,7	10,9		8,5	0,8
		32	24	44					17,8	11,3		8,3	0 3
		28	24	48					10,3	4,2		2,4	1,6
		62,0	14,75	23,25				275		115			10
		42,0	20	38				62		22			12,5
		41,0	11,8	47,2				11		5			2
		31,8	39,0	29,2				70		20			6
		47,3	18,6	34,1				10		5			2
		41,1	13,2	45,7				5		3			2
		33,0	36,8	30,2				4		2,5			1,8
		26,7	23,7	49,6				2		1,3			0 5

Der Wärmeinhalt von CaO-SiO_2-Al_2O_3-Schlacken nach BABU ist in Abb. 174 dargestellt. Die Zahlen beziehen sich auf den Wärmeinhalt der Schlacken bis zum *Schmelzp.* in *cal.* je 1 *kg* Schlacke, ausschließlich der Schmelzwärme.

Über den Verteilungskoeffizienten des Schwefels zwischen einem Stahlbade, das mit Schlacke in Berührung steht, orientiert Abb. 175; jedoch hat dieses Bild für die Frischprozesse nur bedingte Bedeutung, da die durch MnS-Bildung verursachte erhebliche entschwefelnde Wirkung des Mn, das jeder Stahl mehr oder weniger enthält, in diesem Diagramm unberücksichtigt geblieben ist.

VIII. Die Rohstoffe zur Eisengewinnung.

Gediegenes Eisen kommt in der Natur nur selten vor, u. zw. in Form von Einsprengungen in Basalt (NORDENSKJÖLD, *Compt. rend. Acad. Sciences* **116**, 677) und in Form von Meteoriten. In beiden Fällen handelt es sich um Legierungen des Eisens, u. zw. um Roheisen mit etwa 4% C bei den Basalteinsprenglingen und um Eisen-Nickel-Legierungen bei den Meteoriten. Letztere sind meist aus Mineralien aufgebaut, insbesondere Kamazit, Plessit und Tänit. Die beiden ersteren pflegt man als feste Lösungen von Eisen und Nickel anzusehen, letzteren als ein Eutektikum aus beiden. Außer diesen wesentlichen Bestandteilen enthält das Meteoreisen

Troilit (Schwefeleisen), Schreibersit (Phosphoreisen) und Oxydgemische (COHEN, Meteoritenkunde. Stuttgart 1894). Nennenswerte technische Bedeutung kommt keinem der Vorkommen von gediegenem Eisen zu.

1. Eisenerze. Die Möglichkeit der Verhüttung eines Eisenerzes ist zunächst von seinem Eisengehalt abhängig. Je weniger Eisen in dem Material enthalten ist und je mehr Verunreinigungen darin vorkommen, umsomehr Schlacke muß gebildet und geschmolzen werden, umso höher wird also auch der Brennstoffverbrauch sein. Nach dem augenblicklichen Stand der Technik dürften etwa 28% *Fe* das Minimum des Eisengehalts eines Erzes sein, wenn seine alleinige Verhüttung noch wirtschaftlich sein soll. Weiterhin wird die Verwendbarkeit eines Erzes beeinträchtigt durch das gleichzeitige Vorkommen schädlicher Verunreinigungen, unter denen arsenhaltige besonders ungünstig sind. Aus diesem Grunde kommt es vor, daß arsenreiche Eisenmineralien für die Eisendarstellung z. Z. nicht geeignet sind. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß später, wenn die technischen Verfahren zur Eisendarstellung sich weiter vervollkommnet haben, auch jene Fremdkörper bei der weiteren Verarbeitung des Erzes unschädlich gemacht werden können und das betreffende Erzvorkommen hierdurch für die Eisenindustrie wertvoll wird. Ein durch die Vervollkommnung der hüttenmännischen Verfahren wertvoll gewordenes Erzlager ist das im lothringisch-luxemburgischen Gebiet. Hier lagern mächtige Mengen von Brauneisenstein mit hohem Phosphorgehalt, die sog. Minette. Solange es nicht ohne große Schwierigkeiten möglich war, den Phosphorgehalt der Erze unschädlich zu machen, war der Wert dieser Lager nur sehr beschränkt. Jedoch ist infolge der Erfindung des basischen Bessemerprozesses durch THOMAS die Abscheidung des Phosphors gelungen, und seither hat sich dort eines der gewaltigsten Industriezentren der Welt entwickelt.

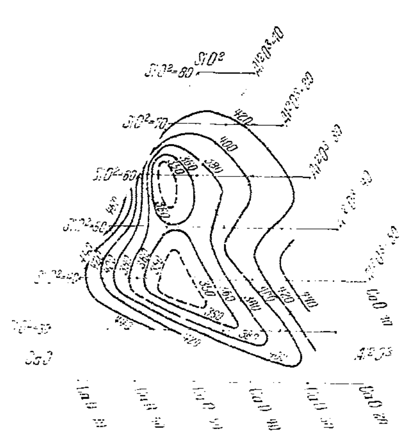


Abb. 174. Wärmeinhalt von CaO-SiO_2-Al_2O_3-Schlacken nach BABU.

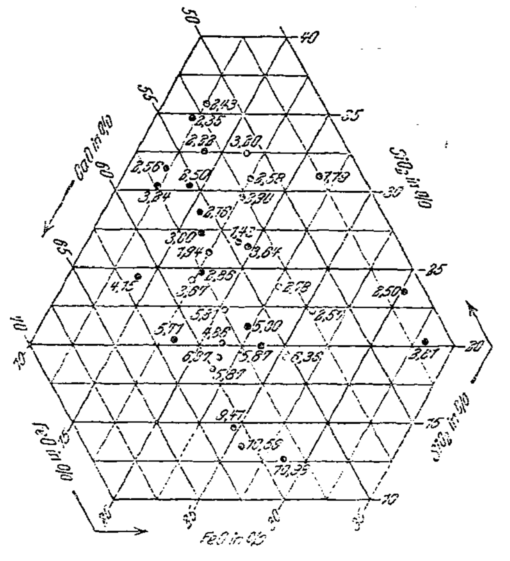


Abb. 175. Verhältnis von Schwefelgehalt der Schlacke zu dem des Bades bei verschiedenen Schlackenzusammensetzungen.

Die regelmäßigen Begleiter der Eisenerze sind: Kieselsäure, Kalk, Tonerde, Magnesia, Manganoxydul, Kohlensäure, Wasser, ferner Phosphorsäure, Schwefel, seltener Titan, Chrom und Vanadin. Ist die Kieselsäure im Überschuß vorhanden, so bezeichnet man das Erz als sauer, sind die basischen Oxyde im Überschuß, so bezeichnet man es als basisches Erz. Wenn dagegen die verschiedenen Oxyde in einem derartigen Verhältnis vertreten sind, daß das Verschmelzen ohne weiteres erfolgen kann, so bezeichnet man das betreffende Erz als selbstgehend.

Die physikalische Beschaffenheit des Erzes ist für seine Verhüttbarkeit ebenfalls von großem Einfluß. Poröse Erze sind dem reduzierenden Einfluß der

Ofengase leichter zugänglich und gestatten im allgemeinen die Reduktion des Metalls unter günstigeren Bedingungen, d. h. unter Anwendung geringerer Brennstoffmengen als dichte Erze. Ist das Erz jedoch so porös, daß es beim Transport zu Pulver zerfällt, so ist seine Verwendbarkeit zur Roheisendarstellung beschränkt. Ein großer Teil des Erzes wird bei dem Reduktionsprozeß mit den Ofengasen fortgerissen, wodurch Verluste entstehen, während das zurückbleibende pulverförmige Material den Ofen verstopft und dem Durchgang der Gase Schwierigkeiten macht. Die Zugänglichkeit der Lagerstätte, die Ausdehnung des Erzlagers, der Preis des Erzes u. s. w. sind ebenso viele Faktoren, welche für die Verhüttungsmöglichkeit eines Eisenerzlagers von Bedeutung sind.

Nachstehend sind die wichtigsten Eisenerze in der Reihenfolge ihres theoretischen Eisengehalts aufgeführt:

Magneteisenstein, Fe_3O_4 ($Fe = 72{,}4\%$). Eisengehalt der Erze meist 45—70%. Als wichtigste Verunreinigungen sind zu nennen: Phosphor (0,02—3% und darüber) und Schwefel. Ist letzterer hoch, so muß das Erz durch Rösten von der Hauptmenge befreit werden.

Roteisenstein, Fe_2O_3 ($Fe = 70\%$). Eisengehalt der Erze zwischen 40—65%. Andere Bezeichnungen für dieses Erz sind: Eisenglanz, Eisenglimmer, roter Glaskopf, Blutstein, Bluterz, Hämatit.

Brauneisenerz, $2 Fe_2O_3$, $3 H_2O$ ($Fe = 60\%$). Der Eisengehalt der technisch verwendeten Brauneisenerze schwankt zwischen 28 und 45% *Fe*. Die Arten des Vorkommens sind verschieden. Man unterscheidet braunen Glaskopf, gewöhnlichen Brauneisenstein, Bohnerze, sog. oolithische Erze oder Minette, Rasenerze, Wiesenerze, See-Erze u. dgl. Meist sind die Brauneisensteine phosphorhaltig. Das wichtigste Vorkommen ist dasjenige der Minette im lothringisch-luxemburgischen Gebiet.

Spateisenstein, $FeCO_3$ ($Fe = 48{,}4\%$); Eisengehalt der Erze im ungerösteten Zustande 25—40%. Der Spateisenstein hat die Eigenschaft, an der Luft zu verwittern und durch Aufnahme von Sauerstoff in Eisenoxyd und Kohlensäure zu zerfallen. Der ursprünglich gelblichweiße Spateisenstein nimmt hierdurch eine braune bis blauschwarze Färbung an; man bezeichnet ihn dann auch als Braunerz, Blauerz, reifer Spat u. dgl. Meist ist der Spateisenstein phosphorarm, kalk- und manganreich sowie etwas kupferhaltig.

Gewisse Spateisensteine weisen einen hohen Tongehalt auf; in diesem Falle bezeichnet man das Vorkommen als Toneisenstein oder Sphärosiderit. In England gibt es einige Vorkommen von Toneisenstein im Steinkohlengebirge, die mit Kohle durchsetzt sind und Kohleneisensteine genannt werden.

Eisenhaltige Nebenprodukte. Außer den eigentlichen Eisenerzen werden eisenhaltige Abfälle, Schlacken u. dgl. zur Gewinnung ihres Eisengehalts verwertet. Hierunter sind in erster Linie die eisenreichen Schlacken der Frischprozesse und Schweißöfen zu nennen. In manchen Gegenden finden sich noch alte Halden von Rennfeuerschlacken mit sehr hohem Eisengehalt, die heutzutage mit Erfolg ausgenutzt werden können.

Als Nebenprodukte der chemischen Industrie, welche in der Eisenindustrie Verwendung finden, sind die Kiesabbrände (Purpurerze) zu nennen. Der Eisengehalt beträgt meistens 58—65%, der Phosphorgehalt meist unter 0,02%, der Schwefel allerdings bis 6%. Auch Kupfer, Zink, Magnesia sind in gewissen Mengen vorhanden. Ferner verwertet man die Rückstände der Anilinherstellung (vgl. Bd. **I**, 466).

2. *Die Manganerze.* In der Eisenindustrie werden verhältnismäßig große Mengen von Manganerzen verhüttet, da die meisten Eisenerze nicht genügend Mangan enthalten, um dem erzeugten Eisen den gewünschten Mangangehalt zu erteilen. Die wichtigsten Manganerze sind:

Manganspate, $MnCO_3$. Dieses Mineral ist verhältnismäßig selten und wird nur in geröstetem Zustande angewendet. Manganite, dies sind Manganoxydhydrate von der Formel $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, ebenfalls sehr selten; Braunsteine, MnO_2.

In nachstehender Tabelle (S. 203—205) sind typische Analysen von Eisenerzen, Manganerzen und Zuschlägen zusammengestellt.

3. *Zusammensetzung verschiedener Eisenerze.*

	Fe	*Mn*	*P*	*S*	*Cu*	SiO_2	Al_2O_3	*CaO*	*MgO*	Glühverlust	Feuchtigkeit
					a) Phosphorreiche Erze.						
Deutschland:											
Dillkreis, Roteisenstein . . .	49,6	0,30	0,17	0,08	–	16,4	3,3	2,8	0,5	3,5	2,8
„ Flußstein	34,9	0,35	0,17	0,13	–	14,2	3,7	14,3	2,3	14,4	1,3
Weilburg, Roteisenstein . .	47,0	0,3	0,25	0,05	–	15,3	3,4	6,0	0,5	6,8	5,0
„ Flußstein	31,0	0,3	0,20	0,06	–	14,9	2,9	20,0	0,5	17,6	2,0
Wetzlar, Brauneisenstein . .	43,3	2,7	1,0	0,1	–	13,7	5,8	0,5	0,6	10,8	11,5
Harzgebiet, Salzgitter, roh . .	37,0	0,6	0,81	0,24	(0,10 *Zn*)	21,31	3,5	6,5	1,25	–	1,46
„ „ gewaschen	42,0	–	0,9	–	–	16,0	–	–	–	–	–
„ Lengede, roh . .	34,0	1,8	1,17	–	–	6,7	2,0	16,2	2,0	–	7,2
„ „ gewaschen	42,5	0,7	1,55	0,1	–	7,0	2,3	10,9	1,0	13,8	6,6
„ Groß-Bülten . .	27,8	4,0	0,98	0,3	–	6,9	3,0	20,0	1,7	20,7	8,5
Schweden:											
Kiiruna -C	67,0	0,14	0,32	0,03	–	2,0	0,9	1,5	1,0	–	1,0
„ -D	61,0	0,14	1,8	0,03	–	2,2	1,2	6,0	1,0	–	1,0
„ -G	58,5	0,14	2,4	0,03	–	2,4	1,0	8,5	1,3	–	1,0
Gellivara-C	65,5	0,16	0,3	0,03	–	4,15	1,8	1,8	1,2	–	1,0
„ -D	61,2	0,14	0,9	0,06	–	6,0	1,5	3,5	1,4	–	1,0
Grängesberg	60,0	0,16	1,0	0,04	–	5,8	2,0	4,5	1,95	–	1,0
Blötberg-Magnetit	57,5	0,14	0,61	Sp.	–	11,8	2,8	2,4	1,7	–	0,9
„ Bluteisenstein . .	61,6	0,14	0,84	0,055	–	5,6	1,0	3,0	0,6	–	0,4
Lekomber-Stückerz	51,0	0,23	0,75	0,044	–	16,88	1,43	4,0	3,61	1,84	0,5
„ -Konzentrat . . .	63,0	0,23	0,30	0,015	–	9,0	0,6	0,9	–	–	7,0
Norwegen:											
Skien	45,4	0,6	0,55	0,2	–	5,4	2,4	11,5	Sp.	11,2	2,0
Luxemburg:											
Minette	28,4	0,26	0,61	0,08	–	8,5	2,2	22,2	0,8	23,9	11,1
Frankreich:											
Normandie-Roteisenstein . .	52,2	0,2	0,72	0,06	–	9,0	3,0	3,0	0,8	9,0	2,6
„ -Rostspat	48,0	0,5	0,75	0,10	–	14,5	7,5	3,5	2,0	0,4	2,0
Bretagne-Roteisenstein . . .	53,6	0,1	0,49	0,11	–	12,6	5,1	0,5	Sp.	3,8	8,0
Briey-Minette	36,0	0,42	0,70	0,13	–	6,5	4,0	14,5	1,9	19,4	9,5
Lothringer-Minette	32,9	0,22	0,64	0,06	–	6,3	5,4	17,5	1,5	21,5	9,5
Spanien:											
Vivero	46,2	0,3	1,12	0,14	–	18,5	5,5	5,0	1,4	4,3	1,3
Ribadeo	49,5	0,5	0,7	0,2	–	16,5	5,4	3,0	1,7	–	–
Calaspara	56,2	0,12	0,21	0,09	–	9,4	1,7	1,7	5,5	3,2	2,4
Italien:											
Nurra	47,5	0,27	0,76	0,1	(0,09 *Zn*)	12,5	–	0,29	0,21	–	1,0
Canada:											
Wabana (Neufundland) . .	52,6	0,2	0,8	0,07	–	11,4	3,9	4,0	1,1	3,5	1,1
Ver. Staaten v. Amerika:											
Alabama	37,0	0,23	0,30	0,08	–	7,14	3,81	19,2	–	–	–
					b) Phosphorarme Eisenerze.						
Schweden:											
Lappland, Kiiruna-A-Erz . .	68,5	0,14	0,025	0,04	–	1,9	0,8	0,8	1,0	–	1,0
„ „ B- „ . .	67,5	0,14	0,10	0,04	–	1,9	0,8	0,75	1,0	–	1,0
„ Freya	65,9	0,15	0,007	0,15	–	4,1	1,0	1,4	1,3	1,0	0,9
Mittelschweden, Dannemora	53,2	2,6	0,003	0,024	Sp.	8,4	0,5	4,5	5,5	4,7	–
„ Stripa . .	50,3	0,07	0,013	0,02	Sp.	23,6	1,0	2,25	1,7	–	0,3
Norwegen:											
Sydvaranger-Konzentrat . .	65,6	0,16	0,01	0,06	–	7,4	0,5	0,2	0,2	–	6,5
Frankreich:											
Pyrenäen (Port Vendres) . .	51,0	0,015	0,01	0,9	–	7,0	4,2	–	–	–	–
Spanien:											
Bilbao-Rubio	52,1	0,65	0,025	0,2	–	10,9	0,5	0,4	0,3	12,4	6,8
„ Rostspat	55,5	1,1	0,010	0,4	Sp.	9,2	0,4	1,4	4,5	3,6	1,6

	Fe	Mn	P	S	Cu	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Glühverlust	Feuchtigkeit
Santander, gew. Rubio	56,3	0,6	0,042	0,045	Sp.	4,0	1,0	1,1	0,7	10,5	8,8
Rio Tinto	63,0	0,04	0,011	2,6	0,54 (0,72 Zn) (0,73 Pb)	3,9	0,5	0,3	0,3	–	17,4
Cala	53,2	0,2	0,015	0,4	0,45	17,1	3,0	1,2	2,2	–	3,1
Menas-San-Miguel	54,0	1,5	0,015	Sp.	–	6,5	2,2	1,0	Sp.	11,0	9,2
Porman	47,3	1,74	0,048	0,40	(0,4 Zn) (0,35 Pb)	12,1	3,4	0,2	0,11	–	5,0
Alquifo	52,5	1,75	0,014	0,036	–	5,0	5,3	5,3	0,65	–	5,98
Sagunto-Rubio	53,0	1,9	0,10	0,016	–	9,17	–	0,22	–	–	–
Menera (Aragon)	53,5	2,0	0,065	0,02	–	5,0	1,3	0,35	0,72	–	12,0
„ Teruel)	54,0	2,0	0,035	0,01	–	4,0	1,23	0,30	0,70	–	10,5
Marokko:											
Melilla-Rif	63,1	0,16	0,032	0,15	(2,7 Zn)	6,8	0,6	0,5	0,5	–	1,1
Navarrete-Rösterz	53,5	0,3	0,029	0,78	Sp.	11,8	1,45	5,5	2,5	14,6	0,5
„ -Rubio	52,4	0,3	0,024	0,11	Sp.	13,8	2,5	3,1	1,1	4,2	2,1
Alicantina	48,26	2,62	0,030	0,13	(0,12 Zn)	3,96	1,6	9,44	1,28	–	–
Algier:											
Benisaf	52,1	0,44	0,074	0,027	–	14,35	3,28	Sp.	0,91	–	5,0
„ -Feinerz	58,35	1,27	0,04	0,04	–	4,6	2,0	2,5	0,6	5,4	13,7
Zaccar	53,3	1,4	0,02	Sp.	Sp.	4,7	0,5	4,9	0,7	11,2	10,5
Beni-Felkai	52,05	1,5	0,012	0,16	0,16	2,5	0,6	6,7	1,9	13,0	11,6
Quenza	55,1	2,3	0,008	0,14	0,15	3,2	0,4	4,9	0,7	8,5	2,7
Tunis:											
Djerissa	53,4	2,5	0,019	0,03		2,0	0,6	5,0	2,75	11,5	7,6
Djebel Slata	47,9	2,5	0,01	0,067	0,058 (1,0 Pb)	3,6	1,0	8,8	0,6	12,2	5,4
Italien:											
Elba	60,4	0,2	0,02	0,82	0,074 (0,036 Pb)	6,5	2,0	0,45			7,5
Griechenland:											
Lokris	48,5	0,4	0,016	Sp.	Sp. (0,48 Ni 2,5 Cr	6,5	13,0	0,7	0,3	4,7	3,3
Seriphos	49,5	0,74	0,05	–	–	10,0		1,8	0,4	10,2	8,0
Skyros	46,15	0,2	0,02	0,03	0,01 (0,82 Ni 2,55 Cr	11,2	0,7	0,7	1,95	3,6	1,2
Rußland:											
Krivorrog	66,5	0,2	0,022	0,02	–	2,7	0,5	0,4	0,2	1,0	2,30
Serbien:											
Varese, Roteisenstein	61,0	0,5	0,10	–	0,04	6,0	0,7		–	–	5,0
„ Brauneisenstein	45,0	2,5	0,06	–	0,17 (0,25 Zn)	15,0	2,0	–	–	–	10,0
Österreich:											
Grube-„Eisenerz“-Rösterz	46,29	2,95	0,08	0,21	–	7,83	1,8	11,1	5,12	–	1,75
Grube-„Hüttenberg“-Rösterz	50,68	3,0	0,025	0,169	–	3,83	1,61	6,19	4,14	–	0,14
Schweiz:											
Gonzen	53,7	0,6	0,051	0,7	–	5,5	1,6	6,0	1,2	9,7	0,7
Ver. Staaten v. Amerika:											
Lake Superior	58,45	0,71	0,09	0,06	–	7,67	2,23	0,54	0,55	4,12	–
c) Manganreiche Eisenerze.											
Siegerland:											
Spat, roh	33,8	6,8	0,01	0,20	0,20	9,3	1,0	0,7	2,4	27,9	0,5
„ geröstet	46,5	9,1	0,01	0,35	0,22	13,7	0,9	0,95	3,5	1,6	6,5
Brauneisenstein	47,4	2,6	0,042	0,09	0,048	10,2	2,9	3,60	2,0	9,9	6,9
Gew. Fernie, Gießen	22,1	16,7	0,12	0,06	–	18,1	9,0	1,40	0,9	12,5	22,5
Gew. Dr. Geier, Waldalgesheim	23,3	18,4	0,14	0,05	0,03	15,2	8,7	1,00	1,5	10,9	23,0

	Fe	Mn	P	S	Cu	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Glüh-verlust	Feuch-tigkeit
Spanien:											
Irun- u. Lesaca-Spat, geröstet	15,13	4,59	0,011	0,81	0,033 (0,36 Zn, 0,017 Pb)	4,20	0,18	2,55	2,94	1,0	3,0
Villaricos-Spat	42,4	7,21	0,03	0,85	0,015 (0,67 Zn)	10,5	1,5	4,5	3,3	9,0	2,0
Lucainena-Spat	52,9	3,40	0,007	0,90	–	7,0	0,9	4,7	4,9	1,6	0,5
Cartagena	34,1	11,85	0,023	0,31	(1,48 Zn 0,56 Pb)	10,54	0,37	1,8	0,73	–	6,6
Schweden:											
Ställberg	50,96	5,92	0,008	0,02	–	6,14	1,12	2,75	3,03	–	0,38
Algier:											
Sebabna	46,43	6,50	0,075	0,20	0,02 (0,4 Zn, 0,45 Pb)	6,50	1,70	3,25	0,50	–	11,85
d) Manganerze.											
Rußland:											
Nikopol (Ukraine)	1,55	49,98	0,165	0,020	–	8,80	1,77	1,36	1,09	12,74	9,70
Tschiaturi (Georgien), roh .	1,84	47,50	0,180	0,010	0,030	11,90	2,03	0,97	0,54	12,10	11,57
„ „ gewaschen	1,32	51,60	0,175	0,012	0,025	7,98	1,51	0,96	0,33	11,44	8,68
Türkei:											
Heraclea	2,03	45,44	0,048	0,024	0,060	7,60	1,75	3,11	0,40	12,50	16,02
Ägypten:											
Sinai	24,50	33,00	0,12	0,40	–	3,20	0,70	1,60	0,10	5,30	2,00
Indien:											
Zentral-Provinzen	5,7	50,99	0,156	0,026	–	9,36	0,89	2,47	1,34	1,92	0,35
Marmagoa (Sandur)	17,3	38,96	0,054	0,013	(0,06 Zn)	2,20	0,30	0,45	0,10	11,76	1,20
Java	1,4	50,16	0,084	0,012	–	4,45	1,90	2,00	1,31	15,14	6,20
China	2,23	56,09	0,061	–	0.053 (0,02 Pb)	1,49	–	–	–	–	1,7
Afrika:											
Goldküste, I. Sorte	5,0	48,0	0.15	–	–	4,5	–	–	–	–	–
„ II. „ . . .	15,1	40,05	0,216	0,044	0,020	2,98	5,46	0,10	–	10,6	4,4
Brasilien:											
I. Sorte	4,3	47,1	0,09	–	0,034	3.60	5,00	–	0,30	10,3	5,5
II. „	5,3	43,0	0,09	0,02	0,095	5,85	9,75	0,25	–	14,5	10,2
eisenhaltig	20,6	34,5	0,155	0,01	0.008	2,30	5,45	0,25	–	11,45	6,6
Chile	3,1	48,8	0,018	0,225	0,18 (0,03 Pb)	7,80	2,40	4,50	1,40	7,9	2,9
Sonstige Beschickungsmaterialien.											
Kiesabbrände	61,7	0,08	0,021	2,18	0,43 (0,66 Zn, 0,65 Pb)	3,6	0,6	0,6	0,3	–	19,4
Schweißschlacken, Kiesherd .	50,0	0,40	0,025	0,03	–	28,0	0,5	1,7	0,5	–	1,5
„ Magnesitherd	70,0	0,70	0,04	0,35	–	3,0	0,5	1,5	1,0	–	0,5
Walzsinter	70,0	0,65	0,025	0,07	–	2,5	–	–	–	–	3,5
Martinschlacken	17,8	8,90	0,56	0,21	–	15,0	3,2	39,0	5,95	–	1,2
Rennschlacken	45,3	7,60	0,97	–	–	23,4	3,0	1,8	0,60	–	–
Puddelschlacken	55,5	3,50	2,50	0,50	–	12,8	1,3	2,5	0,60	–	2,0
Mischerschlacken	49,8	17,6	0,70	2,50	–	15,6	2,1	1,25	0,55	–	0,9
Anilinrückstände	61,0	0,4	0,43	0,10	–	3,5	0,3	0,14	Sp.	7,0	12,0
Kalkstein, Dornap	–	–	–	–	–	2,0	0,5	53,1	0,7	43,0	1,4
„ Lahngebiet . . .	–	–	–	–	–	1,0	0,7	53,8	0,55	43,0	0,6
„ Belgien . . .	–	–	–	–	–	0,5	0,18	55,4	0,72	42,5	0,4
Phosphate, belg. Kreide . .	0,6	0,04	5,0	0,45	–	3,0	1,0	52,0	0,4	–	15,0
„ franz. „ . .	0,5	0,04	6,0	0,32	–	0,7	0,3	51,6	0,3	–	14,7
„ algerischer Kalk	0,6	0,03	11,2	0,72	–	14,2	1,05	43,5	1,3	–	2,8
„ tunesischer „	0,4	–	10,89	0,38	–	6,4	1,05	48,2	0,9	–	5,1

4. *Vorbereitung der Erze.* Zur Verhüttung der Eisenerze ist eine gewisse Stückgröße notwendig. Je kleiner die einzelnen Stücke sind, desto besser ist die Wärmeübertragung. Dagegen wird der Durchgang der Gase umsomehr erschwert, je feiner das Material ist. Die Stückgröße der Erze muß mit der Höhe des Ofens in Zusammenhang gebracht werden. Größere Öfen sind weniger empfindlich, wenn die Stückgröße ungleichmäßig ist, während bei kleineren Öfen stückige Erze zerkleinert werden müssen. Für jeden Betrieb sind mulmige Erze ungünstig, da sie den Ofen leicht verstopfen. Manche Erze müssen vor der Verarbeitung geröstet werden. Unter Rösten versteht man eine Erhitzung der Erze unter Luftzutritt bis zu einer Temperatur, welche den *Schmelzp.* des betreffenden Erzes nicht erreicht. Der Zweck des Röstens kann verschieden sein. Gewisse Erze sind in dem Zustande, in welchem sie aufgefunden werden, außerordentlich dicht, wie gewisse Magneteisensteine. Infolgedessen haben die reduzierenden Gase nur sehr schwer Zugang zu dem Innern des Erzes, und man pflegt derartige Materialien durch einmaliges Erhitzen aufzulockern. Durch Erhitzen auf Rotglut werden diese Erze von feinen Rissen durchzogen, durch welche die Gase im Innern treiben können. Ein weiterer Grund für das Rösten der Erze kann das Austreiben flüchtiger Bestandteile sein. So ist beispielsweise der rohe Spateisenstein, das Eisencarbonat, sehr dicht und schwer reduzierbar. Wird jedoch der Spateisenstein auf eine oberhalb 900^0 liegende Temperatur erhitzt, so zerlegt er sich nach der Gleichung $FeCO_3 = FeO + CO_2$. Hat bei dieser Reaktion der Sauerstoff der Luft genügend Zutritt, so oxydiert sich das FeO nach der Gleichung $2 FeO + O = Fe_2O_3$. Diese höhere Oxydation erscheint auf den ersten Blick ungünstig zu sein, weil der aufgenommene Sauerstoff später wieder reduziert werden muß. Indessen lehrt die Erfahrung, daß das Eisenoxyd im allgemeinen leichter reduzierbar ist als das Eisenoxydul (s. Kapitel Hochofenprozeß), so daß der Brennstoffverbrauch durch diese höhere Oxydation im allgemeinen nicht in Betracht kommt. Ein weiterer Grund, die Erze zu rösten, besteht in der Zerlegung der Schwefelmetalle. Gewisse Magneteisensteine enthalten in Form von Schwefelkies viel Schwefel, welcher durch das Rösten zum größten Teil ausgetrieben werden kann. Ein Teil des Schwefels oxydiert sich hierbei zu Sulfat und wird durch Auslaugen entfernt. Ist das zu gewinnende Erz magnetisch und stark mit unmagnetischen Verunreinigungen durchsetzt, so läßt sich nach vorheriger Zerkleinerung eine magnetische Aufbereitung vornehmen.

Brikettieren und Agglomerieren von Eisenerzen und Gichtstaub. Die Verhüttung feinkörniger Erze, die in vielen Fällen aus wirtschaftlichen Gründen notwendig wurde, hatte für den Hochofenbetrieb mancherlei Nachteile im Gefolge, deren Wirkung mit der Vergrößerung der Ofenleistung und Erhöhung der Windpressung noch mehr in Erscheinung trat. Erschwerte Ofenführung, vermehrte Gichtstaubmengen und Erzverluste, Schwierigkeiten und Kosten der Gasreinigung für den Kraftgasbetrieb, das alles waren Gründe, die eine Überführung der mulmigen Erze in Stückform wünschenswert erscheinen ließen, und mit den Feinerzen kam dann auch der Gichtstaub zur Verarbeitung.

Die Verfahren zur Verstückung der feinkörnigen Materialien können nach Sorge und Weiskopf unterschieden werden in Brikettierungsverfahren und Sinterungsverfahren. Bei dem Brikettieren wird das zu verarbeitende Material mit oder ohne Zusatz von Bindemitteln einem hohen Druck ausgesetzt und nach einer gewissen Trockenzeit dem Ofen zugeführt. Zur Sinterung dagegen wird das Feinerz (Gichtstaub, Kiesabbrände) auf hohe Temperatur erhitzt, so daß es einen teigigen Charakter annimmt, d. h. agglomeriert. Die agglomerierte Masse wird durch Bewegung (Drehrohrofen) oder durch Zerschlagen und Abstürzen in brauchbare Stückgröße gebracht.

Die bekanntesten Verfahren sind folgende:

Brikettieren. Man unterscheidet Verfahren mit Zusatz von anorganischen oder organischen Bindemitteln und solche, die durch Anwendung von hohem Druck arbeiten (Ronay-Verfahren).

Verfahren mit Zusatz von Bindemitteln.

a) Bindemittel anorganischen Ursprungs werden bei folgenden Verfahren benutzt:

Quarzmehl-Kalk-Verfahren. — Chlormagnesiumverfahren von SCHUMACHER. Gichtstaub, der selbst hydraulische Bindemittel enthält, wird zur Verstärkung der Wirkung mit 1,5—3% Chlormagnesiumlauge versetzt, mit etwas Wasser gemischt und bei 400 *Atm.* zu Ziegeln gepreßt, die 16—24^h an der Luft erkalten.

SKORIA-Verfahren. Bindemittel: 8—10% hochbasische granulierte Hochofenschlacke. Mäßiger Preßdruck; dann werden die Briketts 8—10^h der Einwirkung von Dampf von 8—10 *Atm.* zur Hydrosilicatbildung ausgesetzt.

Verfahren der DEUTSCHEN BRIKETTIERUNGSGESELLSCHAFT. Bindemittel: Kalk, Zement, Trachyt. Abbinden an der Luft unter Vermittlung der natürlichen Kohlensäure.

Verfahren von DAHL (Kalkverfahren). Bindemittel: 8—10% Kalkhydrat und 1% gemahlener Hochofenschlacke. Preßdruck 200—400 *Atm.* Mehrwöchiges Lagern der Ziegel an der Luft.

Verfahren der HASPER EISEN- UND STAHLWERKE. Bindemittel: Gichtstaubschlamm mit 6% Gips.

b) Bindemittel organischen Ursprungs gelangen bei folgenden Verfahren zur Anwendung:

Zellpechverfahren. Bindemittel: 4½% Zellpech aus den Abfallaugen der Cellulosefabriken. Preßdruck 500 *Atm.* Direkt verwendungsfähig. Zum Transport müssen Briketts durch Brennen oder Zusatz von Salzen wetterbeständig gemacht werden.

Neues CRUSIUS-Verfahren. Bindemittel: Teer, dem Wasser, Leicht- und Schweröle entzogen sind, um die Bindekraft zu erhöhen.

Verfahren ohne Zusatz von Bindemitteln.

Agglomerieren bzw. Sintern. Hierzu dienen nachstehende Apparate:

Kanalöfen (GRÖNDAL-Verfahren). Ohne Bindemittel geformte Ziegel werden in Kanalöfen zum Sintern erhitzt, wodurch sich Eisenoxydkrystalle bilden, die aneinander haften.

Drehrohröfen. Erze werden an dem einen Ende eines rotierenden, schwach geneigten, liegenden Zylinders aufgegeben, an dessen anderem Ende sich eine Kohlenstaubfeuerung befindet, die eine Temperatur von 1200—1400° erzeugt. Es bildet sich ein gesintertes kugelförmiges Agglomerat von verschiedener Korngröße, das den Drehrohrofen am tiefsten Punkt verläßt und vor der Verladung noch eine Kühlvorrichtung durchläuft. DELLWICK-FLEISCHER benutzt zum Heizen des Drehrohrofens eine Wasserstoffflamme und verhindert dadurch eine Verunreinigung des Erzeugnisses.

Konverter (Verfahren der METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT). In einem Gefäß, dessen Boden zum Einblasen von Luft aus 20 *mm* starkem gelochten Blech besteht, wird ein Gemisch von Erz-, Gichtstaub und Koksklein zum Sintern gebracht.

DWIGHT & LLOYD-Verfahren. Ähnlich der Konvertersinterung, jedoch kontinuierlich arbeitend, indem Material auf einem Transportband erhitzt wird, das aus durchlöcherten eisernen Platten besteht, durch die der Wind hindurchbläst.

GREENAWALT-Verfahren. Erz wird mit Kohlestückchen in flachen Pfannen gemischt, die von oben durch Ölbrenner erhitzt werden.

WEST-Verfahren. Wie vorstehend, aber Ofen mit beweglichem Boden.

Die Erzeugnisse der beschriebenen Verfahren müssen den Anforderungen entsprechen, die im Hochofen an sie gestellt werden. Damit ein Zerfallen der Briketts vermieden wird, sollen sie einen Druck von 60 kg/cm^2 aushalten und einen Fall aus 3—4 *m* Höhe ertragen. Ferner müssen die Briketts wetterbeständig, hitzebeständig und porös sein. Bei 150°, der Austrittstemperatur der feuchten Gichtgase, müssen sie der Einwirkung heißen Wasserdampfes widerstehen.

5. *Die Zuschläge.* Zur Durchführung der verschiedenen metallurgischen Prozesse sind gewisse Zusätze erforderlich, die nicht wegen ihres Eisengehalts, sondern wegen anderer chemischer Wirkungen in Anwendung kommen. Der Zweck dieser sog. Zuschläge ist die Bildung einer flüssigen Schlacke, die nicht nur die Verunreinigungen aufzunehmen hat, sondern auch wichtig für die Durchführung gewisser Prozesse ist. Man unterscheidet basische und saure Zuschläge.

Kalkstein, $CaCO_3$. Das Vorkommen des Kalksteins ist verschieden; man kennt ihn als dichten Kalkstein, welcher mit Ton und Sand durchmischt ist, als

oolithischen Kalkstein. Der Gehalt an $CaCO_3$ soll möglichst hoch sein (97–98%). Dolomit $(Ca, Mg) CO_3$, nur ausnahmsweise als Zuschlag benutzt, wenn geeignet zusammengesetzter Kalkstein nicht zu haben ist. Infolge des hohen MgO-Gehalts macht er die Schlacke strengflüssiger als magnesiafreier Kalkstein.

6. Die Brennstoffe. Im Hüttenbetrieb werden im natürlichen Zustande verwendet:

a) in fester Form: Steinkohle und Anthrazit, Braunkohle, Torf und Holz;
b) in flüssiger Form: Rohöl;
c) in gasförmiger Form: Natur- oder Erdgas.

Steinkohlen sind infolge ihrer weiten Verbreitung der wichtigste Brennstoff. Sie werden entweder direkt unter Dampfkesseln und in Öfen mit niedrigeren Temperaturen verfeuert oder dienen als Ausgangsmaterial für die Erzeugung von Koks, Generatorgas, Teeröl u. s. w. Über Zusammensetzung verschiedener Steinkohlen und ihre Heizwerte s. Bd. **II**, 653, sowie Steinkohlen. Etwa der dritte Teil der geförderten Steinkohlen wird von der Eisen- und Stahlindustrie verbraucht. Anthrazit mit hohem C-Gehalt und geringem Prozentsatz flüchtiger Bestandteile, der in seinen Eigenschaften dem Koks ähnelt, wird in Amerika und auch in Europa, gemischt mit Koks, für den Betrieb des Hochofens verwendet. Braunkohlen (s. Bd. **II**, 569) sind durchweg weicher und haben einen geringeren Heizwert als Steinkohlen. Wegen ihrer großen Verbreitung haben sie für Deutschland besondere Bedeutung erlangt, nachdem man die mechanischen Eigenschaften durch Brikettierung (Bd. **II**, 581) der staubförmigen Kohlen verbessert hat. Durch Vergasung von Braunkohlenbriketts haben sich viele Stahlwerke im rheinisch-westfälischen Bezirk vom Bezug der Steinkohlen unabhängig machen können. Torf (s. d.) ist wegen seiner geringen Festigkeit und des hohen Wassergehalts für metallurgische Zwecke wenig geeignet. Wohl aber kann er durch Vergasung zur Kraftleistung in der Gasmaschine herangezogen werden. Holz, dessen Vorhandensein den Anlaß zur Begründung vieler Brennstoff verbrauchenden Industrien gegeben hat, ist heute nur noch in holzreichen Gegenden Rußlands und Schwedens von Bedeutung, wo Spezial-Roheisen mit Holzkohlen erblasen wird. Rohöle (s. Erdöl) dienen im Kaukasus, in Galizien und Amerika zur Heizung metallurgischer Öfen. In Gegenden, wo brennbare Gase dem Erdboden entströmen, werden diese Natur- oder Erdgase (s. d.) in geeigneten Brennern nutzbar gemacht. Der Reichtum Nordamerikas an Naturgas ist eine Ursache des großen Aufschwungs, welchen die Hüttenindustrie in dem Pittsburger und anderen gasreichen Bezirken genommen hat.

Natürliche feste Brennstoffe werden in vielen Fällen durch geeignete Verfahren in künstliche Brennstoffe übergeführt, die für den Verwendungszweck geeigneter sind, wobei Koks, Teer, Teeröl und Gase verschiedener Art gewonnen werden (s. Kokerei, Braunkohlenschwelerei, Bd. **II**, 589).

Von den künstlichen Brennstoffen sind zu erwähnen Steinkohlenkoks, Braunkohlenkoks, Torfkoks und Holzkohle. Steinkohlenkoks ist wegen seiner Härte, Porosität und infolge des Fehlens teerhaltiger, flüchtiger Bestandteile der geeignetste Brennstoff für die Schachtöfen, und der weitaus größte Teil des Roheisens wird mit Koks erblasen. Seine Zusammensetzung schwankt etwa in folgenden Grenzen: Kohlenstoff 82–90%, Asche 7–14%, Schwefel 0,7–1,3%, Phosphor 0,01–0,04%.

Bei den Eisenhüttenbetrieben kommen von flüssigen Brennstoffen im wesentlichen nur Teer und Teeröl in Frage, die sich bei der Beheizung von kleineren Schmelz- und Tiegelöfen bewährt haben. Bedingung für ein gutes Arbeiten der Teerölbrenner ist eine innige Mischung von Brennstoff und Verbrennungsluft.

Von den gebräuchlichen gasförmigen Brennstoffen sind zu erwähnen: Generatorgas, Wassergas, Koksofengas, Hochofengichtgas (s. d. unten), Kraftgas und Leuchtgas (s. d.). Die Vorzüge der Gasfeuerung gegenüber der direkten Feuerung mit festen Heizstoffen bestehen zunächst in der Möglichkeit, die Verbrennung mit einem

sehr geringen Luftüberschuß durchführen zu können. Ferner können die Gase vor ihrer Verwendung vorgewärmt werden, wodurch eine verbesserte Wärmeausnutzung erzielt wird. Die Vereinigung der Wärmeerzeugung an einer Stelle und die Zentralisierung von Kohlezufuhr und Aschenabfuhr in der Gaserzeugeranlage sind weitere Vorteile, die für die Gasfeuerung sprechen.

Über die Zusammensetzung der verschiedenen Gasarten gibt nachstehende Tafel Aufschluß:

	CO_2 %	CO %	H_2 %	CH_4 %	N_2 %	Heizwert *W. E.*
Generatorgas	3–6	25–30	10–12	2–3	50–58	1100–1300
Hochofengichtgas	7–15	22–32	2	–	59–61	600–1000
Koksofengas	2–3	5–6	44–52	30–37	4–9	5000–6000

Über die Verwendung der Gase ist zu bemerken, daß früher nur Generatorgas zur Beheizung von Martinöfen, Schweißöfen u. dgl. diente. Das Gas der Koksöfen wurde zum Teil zur Eigenbeheizung benutzt, zum Teil unter Dampfkesseln verbrannt; jetzt wird an einigen Stellen aus ihm der Wasserstoff abgeschieden und zur Herstellung von Ammoniak (Bd. **I**, 381) verwendet. Hochofengas war Heizstoff für Winderhitzer und Kessel; ein großer Teil wurde in der Gasmaschine in Kraft umgesetzt. In der neuzeitlichen Gaswirtschaft ist das Bestreben vorherrschend, die heizkräftigen Gase an denjenigen Stellen zu verwenden, wo die höchste Leistung verlangt wird. Das geringwertige Gichtgas z. B. leitet man unter die Koksöfen und macht dadurch das wertvollere Koksofengas für den Martinofen frei, der höhere Temperaturen erfordert. Auch Mischungen der verschiedenen Gasarten können vorteilhaft sein. Stahlwerke ohne Koks- und Hochöfen gehen dazu über, Generatorgaszentralen zu bauen, bei denen als Nebenprodukte Teer und Ammoniak gewonnen werden und das abgekühlte und gereinigte Gas von der Zentrale aus den Verbrauchsstellen zur Wärme- und Arbeitsleistung zugeteilt wird.

7. *Die feuerfesten Steine.* Die beim Ofenbau meist benutzten Steinsorten sind Schamotte- und Dinassteine. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen ist im ersten Fall durch den Gehalt an Tonerde, bei den Dinassteinen dagegen durch den Kieselsäuregehalt bedingt. Infolgedessen spricht man häufig auch von basischen und sauren Steinen, obwohl der Ausdruck basische Steine nur für diejenigen Sorten Verwendung finden sollte, die hauptsächlich aus CaO, MgO oder einem Gemisch beider bestehen. Der Tonerdegehalt der gebräuchlichen Schamottesteine liegt zwischen 26 und 45% Al_2O_3; das Maß der Feuerfestigkeit wird durch Segerkegel bestimmt. Bei einem *Schmelzp.* von Segerkegel (S. K.) 26–30 nennt man die Steine feuerfest, bei S. K. 30–36 hoch feuerfest. Zur Herstellung der Steine (s. auch Tonwaren) werden Roh- oder Bindeton von der erforderlichen Bildsamkeit und gebrannter Ton gemischt, welch letzterer das Skelett des Steines darstellt. Nach einem langsamen Trockenprozeß werden die Steine in einem Kammerofen gebrannt.

Bei der Herstellung der Dinassteine dient ein Zusatz von 1–2% CaO in Form von Kalkmilch als Bindemittel für den völlig unbildsamen Quarz oder Quarzit. Die gebrannten Steine besitzen einen SiO_2-Gehalt bis 99%.

In der Hitze verhalten sich die beiden Steinsorten verschieden, indem Schamottesteine schwinden, Dinassteine dagegen wachsen, d. h. sich ausdehnen. Hierauf ist bei der Ausführung des Mauerwerks Rücksicht zu nehmen.

Außer den besprochenen Steinsorten finden beim Hochofenbau Kohlenstoffsteine Verwendung, die aus Kokspulver und einem Teerzusatz von 20% hergestellt und unter Luftabschluß gebrannt werden. Ihre Anwendung ist auf diejenigen Stellen des Ofens (Gestell) beschränkt, wo der vollständige Abschluß durch flüssige Metallmassen stattfindet, so daß die Steine nicht verbrennen können.

In denjenigen Betrieben, wo basische Schlacken mit dem Mauerwerk in Berührung treten, werden Dolomit-, Magnesitsteine und sog. Stampfmassen aus Dolomit und Teer angewendet. Ihre Vorbereitung ist den metallurgischen Prozessen anzupassen und findet bei diesen (vgl. S. 237, 258) eingehendere Besprechung.

IX. Verfahren zur Gewinnung von Eisen aus Erzen.

Die zur Erblasung des Eisens dienenden Eisenerze sind Sauerstoffverbindungen des Eisens und müssen zur Abscheidung des letzteren einem Reduktionsvorgang unterworfen werden. Als Reduktionsmittel dient Kohlenstoff. Bei früheren Verfahren (vgl. Rennfeuerprozeß, S. 287) bediente man sich der Holzkohle, u. zw. unter Anwendung einer so niedrigen Temperatur, daß das erzeugte Eisen nur geringe Mengen von Kohlenstoff annehmen konnte und in Form eines Klumpens (Luppe) von schmiedbarem Eisen dem Ofen entnommen und ausgeschmiedet wurde. Diesem Vorteil der direkten Gewinnung von schmiedbarem Eisen aus dem Erz stand jedoch der Nachteil gegenüber, daß nur ein Teil des Eisens aus dem Erz zur Abscheidung gelangte und der Rest in der Schlacke verlorenging. Wie die Analysenbeispiele auf S. 205 zeigen, ist der Eisengehalt aller Rennfeuerschlacken höher als derjenige mancher heutzutage benutzter Eisenerze. Die Rennfeuer eigneten sich ihrem ganzen Wesen nach nur zur Erzeugung geringer Mengen von Eisen. Sobald die Anforderungen an die Leistungsfähigheit der Eisenhütten stiegen und die Beschaffenheit der Eisenerze sich ungünstiger gestaltete, mußte eine vollständigere Ausnutzung der letzteren stattfinden, was nur durch Anwendung höherer Temperaturen möglich war. Hierdurch aber nahm das Eisen größere Kohlenstoffmengen auf und wurde in flüssiger Form als Roheisen gewonnen. Außer dem Kohlenstoff gingen noch andere Fremdkörper in das Roheisen über, insbesondere Silicium, Mangan, Phosphor und, besonders nach Einführung des Steinkohlenkokses an Stelle der Holzkohle, Schwefel. Um schmiedbares Eisen zu gewinnen, wird das Roheisen von seinen Fremdkörpern befreit, u. zw. hauptsächlich durch einen Oxydationsprozeß, das sog. Frischen. Zwar ist auch heute noch die direkte Gewinnung von schmiedbarem Eisen aus den Erzen metallurgisch durchführbar; indessen lassen hauptsächlich wirtschaftliche Gründe es z. Z. als zweckmäßig erscheinen, das schmiedbare Eisen indirekt, d. h. durch Frischen von Roheisen, zu gewinnen. Neuerdings wird schmiedbares Eisen auch durch Schmelzen von sog. Eisenschwamm hergestellt, der durch Reduktion direkt aus Erzen gewonnen wird (s. Die Darstellung von Eisenschwamm, S. 221).

Geschichtliches. Die Kenntnis des Eisens reicht bis in die ältesten Zeiten zurück, und es ist bisher nicht gelungen, auch nur annähernd den Zeitpunkt zu ermitteln, der als Ausgangspunkt für die Entwicklung des Eisengewerbes bezeichnet werden könnte. Eine lange Zeit verbreitete Auffassung, der Benutzung des Eisens sei eine Periode der Bronze vorhergegangen, hat BECK in seiner „Geschichte des Eisens" widerlegt. Wenn die Funde über Gebrauchsgegenstände aus Eisen im allgemeinen jüngeren Datums sind als diejenigen der Bronze, so liegt dies lediglich an dem Umstande, daß das Eisen nach und nach vollständig verrostet und zu Pulver zerfällt, während Kupfer und Bronze der Luft und Feuchtigkeit fast unbegrenzten Widerstand zu bieten vermögen. Zweifellos sind manche Funde als „Erde" bezeichnet worden, die in Wirklichkeit in Rost übergegangene Werkzeuge darstellen. Eisenfunde in den Ruinen von Ninive sowie in Ägypten lassen die Erfindung des Eisens auf über 6000 Jahre v. Chr. zurückverlegen.

Dort, wo reine Erze zur Verfügung stehen, ist es ein Leichtes, durch Erhitzen dieser mit einem Überschuß an Holzkohlen in flachen Gruben schmiedbares Eisen zu erzielen (Rennfeuerbetrieb). Dieses primitive Verfahren ist fast allen Völkern bekannt und auch heute noch in entlegenen Gegenden der Erde zu finden. Ihrem ganzen Wesen nach ist diese Art der Eisendarstellung nur für das Kleingewerbe geeignet. Sie fand ihre Existenzmöglichkeit im Innern ausgedehnter Wälder, wo die Zunft der Waldschmiede in Verbindung mit den Köhlern, die ihnen die Holzkohlen zu liefern hatten, jahrhundertelang den Bedarf an Eisen herstellte.

Dem rasch wachsenden Eisenverbrauch konnten jedoch die Waldschmiede mit der Erzeugung nicht folgen. Die Beschaffung der Erze und Holzkohlen wurde immer beschwerlicher, da diese Stoffe aus immer größerer Entfernung herbeigeführt werden mußten, je weiter die Wälder gelichtet wurden. Wollte man die Erzeugung steigern, ohne die Zahl der einzelnen Feuer ins Ungemessene zu erhöhen, so mußte der einzelne Ofen vergrößert werden. Dies scheiterte jedoch an der Schwierigkeit, hinreichende Luftmengen zuzuführen, da die Blasebälge von Menschen oder Tieren angetrieben werden

mußten und daher an eine gewisse Höchstleistung gebunden waren. Etwa im 14. Jahrhundert führte man den Antrieb der Gebläsevorrichtungen durch Wasserkraft ein, und damit beginnt eine neue Periode für die Entwicklung der Eisenindustrie. Die Eisenhütten verpflanzten sich aus den Wäldern an die Flüsse, wo sie unter ganz neuen Bedingungen zu arbeiten gezwungen waren. Wohl die einschneidenste Folge dieses Wechsels war das Auftreten des Roheisens. Infolge der höheren Windpressungen stiegen die Ofentemperaturen; das reduzierte Eisen wurde nicht mehr wie bisher in Form eines schmiedbaren Klumpens aus dem Ofen gewonnen, sondern es verließ diesen in flüssiger Form als Roheisen. Dies war nun zunächst ein wenig erfreuliches Ergebnis, denn die Untersuchung des Roheisens ergab bald, daß es die wichtigste Eigenschaft des bisher bekannten Eisens, die Schmiedbarkeit, nicht besaß. Man hielt das Roheisen für ein ungenügend reduziertes „rohes" Erz und unterwarf es in der Folge einer zweiten Schmelzung, um es zu frischen, d. h. in einem zweiten Schmelzgang in schmiedbares Eisen überzuführen. Dies gelang denn auch, sobald man festgestellt hatte, unter welchen Bedingungen die Umwandlung zu erfolgen hatte. Andererseits hatte man auch gelernt aus dem im flüssigen Zustande gewonnenen Roheisen Nutzen zu ziehen, indem man es in Formen goß, in denen es erstarrte. Es entwickelte sich hieraus die Eisengießerei. Der nicht zu Gußwaren verarbeitete Teil der Erzeugung wanderte in das Frischfeuer, in dem das Roheisen bei gleichzeitiger Erhitzung durch Holzkohle in schmiedbares Eisen übergeführt wurde. Aus jener Zeit stammt die Zweiteilung der Erzeugung des Eisens in die Reduktion der Erze durch den Hochofenprozeß und die Überführung des im Hochofen erzeugten Roheisens in schmiedbares Eisen durch den Frischprozeß.

Nach der Erfindung der Dampfmaschine und dem damit zusammenhängenden, sprunghaft gesteigerten Eisenbedarf erfuhr gegen Mitte des 18. Jahrhunderts die Eisenindustrie eine neue Umwälzung. Die Möglichkeit, mit Hilfe von Maschinen genügend leistungsfähige Öfen zu betreiben, ohne auf die Wasserkraft angewiesen zu sein, veranlaßte die Eisenhütten, sich dort anzusiedeln, wo Steinkohlen in genügender Menge vorhanden waren. Wieder verschoben sich die Mittelpunkte des Eisengewerbes von den Flüssen zu den Kohlenlagern. Man hatte auch für den Hochofenprozeß und eine besondere Art des Frischvorgangs, den Puddelprozeß, mineralische Brennstoffe an Stelle der bis dahin ausschließlich benutzten Holzkohle eingeführt. Beide Neuerungen gingen von England aus, da in diesem Lande die lebhafte Entwicklung der Industrie zu einer Schonung der Holzbestände zwang. Noch wurde das schmiedbare Eisen durch unvollkommene Verfahren erzeugt. In dem Frischapparat (Frischfeuer, Puddelofen) genügte die Temperatur nicht, um das von seinen Fremdkörpern befreite Eisen im Schmelzfluß zu erhalten. Es wurde von Schlackeneinschlüssen durchsetztes, sog. Schweißeisen in Form von Klumpen (Luppen) aus dem Ofen entfernt und durch wiederholtes Durcharbeiten geschmiedet oder gewalzt. Trotz aller Mühe und sinnreicher Erfindungen gelang es den Hüttenwerken lange Zeit nicht, den Anforderungen der Technik an Qualität und Menge zu genügen. Zwar wurde die Qualitätsfrage gegen Mitte des 18. Jahrhunderts durch die Erfindung des Tiegelstahls durch HUNTSMAN gelöst; doch war dieser Stahl zu teuer, um zur Herstellung von Eisenbahnschienen, Baueisen u. dgl. dienen zu können.

Einen sprunghaften Aufstieg, und damit die dritte Periode, erreichte die Eisenindustrie durch die Erfindungen von BESSEMER und SIEMENS. Ersterer wies nach, daß man durch Frischen mit Luft das Eisen von seinen Fremdkörpern befreien kann und daß dabei genügende Wärme frei wird, um das Eisen in flüssigem Zustande zu erhalten. SIEMENS erfand die Regenerativfeuerung, deren erfolgreiche Anwendung zum Schmelzen von schmiedbarem Eisen den Gebrüdern MARTIN gelang. Infolge der Möglichkeit, das schmiedbare Eisen im flüssigen Zustande zu gewinnen (Flußeisen), wobei auf Handarbeit während des Frischvorgangs verzichtet wird, ist die Erzeugungsfähigkeit eines Ofens auf ein Vielfaches der älteren Öfen gestiegen. Außerdem ist infolge der Abwesenheit größerer Schlackenmengen im Material eine wesentliche Verbesserung der Qualität erzielt worden. Nachdem THOMAS den Bessemerprozeß auch für die Verarbeitung von phosphorreichem Roheisen abgeändert hatte, waren zu den nutzbaren Eisenerzen auch diejenigen hinzugetreten, die früher infolge ihres hohen Phosphorgehalts nur beschränkt anwendbar waren.

Die neueste Entwicklung der Eisenindustrie zeigt das Bestreben, durch immer weitergehende Einführung maschineller Einrichtungen und Vervollkommnung der Öfen die Leistungsfähigkeit der Hüttenwerke zu steigern. Ihren Ausdruck findet diese in der Verminderung der Erzeugungskosten und den besseren Eigenschaften des erzeugten Eisens. Insbesondere wurde durch Einführung elektrischer Öfen die Darstellung derjenigen Stahlsorten erleichtert, die früher ausschließlich dem Tiegelschmelzverfahren entstammten. Mit dem bisher in bezug auf seine Eigenschaften unerreichten Tiegelstahl ist der Elektrostahl in erfolgreichen Wettbewerb getreten. Die raschen Erfolge auf dem Gebiete der Qualitätsverbesserung sind nicht zum wenigsten auf den Umstand zurückzuführen, daß die Hüttenwerke sich mehr und mehr wissenschaftlicher Forschungsmethoden bedienen, um ihre Prozesse und deren Erzeugnisse zu untersuchen. Zu der bereits seit Jahrzehnten eingeführten chemischen Untersuchung tritt neuerdings die metallographische mit bestem Erfolge.

1. Allgemeine Prinzipien der Roheisen- und Stahlerzeugung.

Das Eisen kommt in der Natur nicht gediegen, sondern überwiegend als Fe_2O_3 und Fe_3O_4 vor, d. s. die unter den Bedingungen der Genesis und der normalen Luftatmosphäre stabilsten Erscheinungsformen des Eisens. Allerdings findet man die Eisenoxyde selten in reiner Form vor. Meist werden sie in Gemeinschaft mit Gesteinen (Gangart) gefunden und heißen dann Erz.

Die Eisenerze zeigen nun sowohl in chemischer als auch physikalischer Hinsicht große Mannigfaltigkeit. Denn in ihnen ist das Eisenoxyd vielfach chemisch

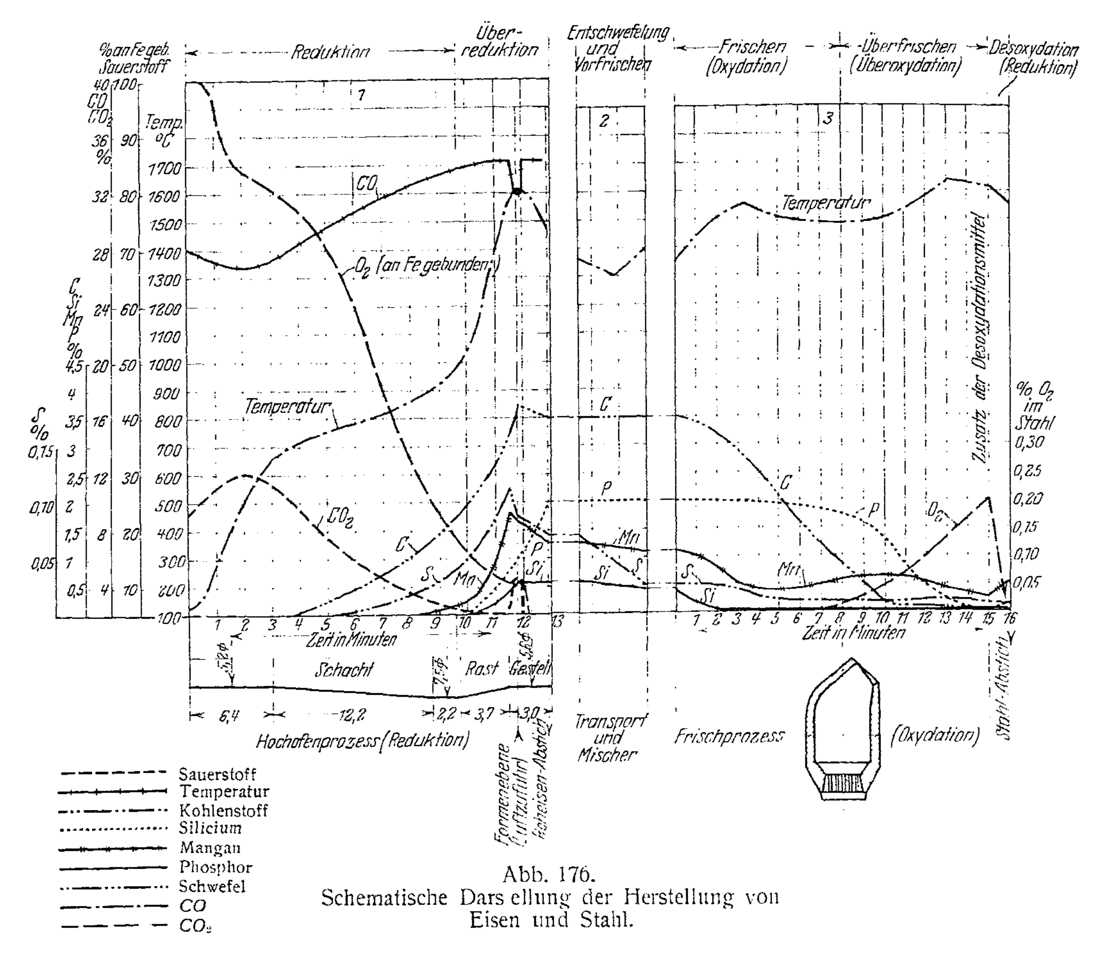


Abb. 176.
Schematische Darstellung der Herstellung von Eisen und Stahl.

an Gangart-Komponenten gebunden (z. B. Eisensilicate), oft bildet es mit den Gangart-Gesteinen, die aus den sehr stabilen Oxyden unedler Metalle und Metalloide (MnO, CaO, SiO_2, Al_2O_3, P_2O_5) bzw. den mineralogischen Verbindungen oder Mischkrystallarten derselben bestehen, heterogene Gemenge, in denen das Eisenoxyd mehr oder weniger feindispers eingesprengt ist.

Die Darstellung schmiedbaren Eisens hat zum Ziele:

1. den Sauerstoff der Eisenoxyde mit Hilfe von Reduktionsmitteln von dem metallischen Eisen zu trennen (allgemeiner Reaktionstyp $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$ bzw. $FeO + C \rightarrow Fe + CO$);

2. die Gangart des Erzes vom Eisen zu trennen.

Es gelang in den ältesten Stahlherstellungsverfahren, in einem einzigen Prozeß schmiedbares Eisen zu gewinnen (Rennfeuer).

Das heutzutage geübte Eisenherstellungsverfahren zeigt die in Abb. 176 gegebene schematische bildliche Darstellung. Es zerfällt in zwei Hauptteile:

a) den Eisenerz-Reduktionsprozeß oder auch nach dem bei diesem Verfahren angewandten Apparat „Hochofenprozeß" genannt. Produkt: Roheisen.

b) (in Fig. 176 mit *3* bezeichnet) den Frischprozeß, d. i. ein oxydierendes Raffinationsverfahren, das dazu dient, die im Verlauf des Hochofenprozesses vom Eisen aufgenommenen elementaren Verunreinigungen zu entfernen. Produkt: schmiedbares Eisen oder Stahl.

a) Prinzip des Hochofenprozesses. Seiner Aufgabe entsprechend hat daher der Hochofen folgende metallurgische Arbeit zu leisten: 1. Reduktion der

Eisenoxyde; 2. Schmelzen des Eisens; 3. Schmelzen der Gangart (Schlackenbildung); diese drei Operationen sind nicht scharf zu trennen, sondern gehen teilweise ineinander über. 4. Außerdem hat der Hochofen die zur Durchführung der metallurgischen Arbeit nötige Wärmemenge und Temperatur zu erzeugen.

Die besondere Eigenart des Hochofenprozesses, wie aller Schachtofenreduktionsprozesse, besteht darin, daß sowohl als Wärmequelle als auch als Reduktionsmittel derselbe Stoff, nämlich Kohlenstoff (Koks), dient; bei der Reduktion der Oxyde ist der Kohlenstoff nicht allein in elementarer Form, sondern auch als *CO* wirksam (mittelbare oder indirekte Reduktion).

Die Durchführung der gekennzeichneten metallurgischen und thermischen Aufgaben des Hochofens gelingt nach Art des Gegenstromprinzips: In die obere Öffnung des Schachtofens (Gicht) werden wechselweise Sätze von Koks und Sätze von Möller (Erz + schlackenbildende Zuschläge) eingebracht, während im unteren Teile des Ofens durch die „Blaseformen" Druckluft eingepreßt wird zwecks Verbrennung des Kokses. Die bei der Verbrennung entstehenden Gase (Gasgemisch) durchströmen den Schacht nach oben. Hierbei geben sie erstens ihre fühlbare Eigenwärme zum größten Teil an die Beschickungsstoffe ab, und zweitens wird ein Teil des *CO*-Gehaltes des Gasgemisches, der noch Reduktionsarbeit zu leisten fähig ist, zum Abbau des Sauerstoffs der Erze verbraucht (mittelbare oder indirekte Reduktion). Die dem Ofen entströmenden Gase (Gichtgase) werden durch eine besondere Rohrleitung ihrer weiteren Verwendung zugeführt.

Die Beschickungsstoffe machen den umgekehrten Weg wie der Gasstrom; sie sinken nach unten in dem Maße, wie in der Verbrennungszone (Formen- und Rastzone) der Koks verbrennt. In der Verbrennungszone schmelzen das im Schacht bereits reduzierte Eisen und die Schlacke (Gangart und Zuschläge), und im Gestell vollzieht sich außerdem unter der direkten Wirkung des *C* und unter dem Einfluß der hohen Temperatur die Reduktion des im Schacht nicht vollkommen reduzierten Eisenoxydes, das in der flüssigen Schlacke gelöst ist. Gleichzeitig mit der Reduktion der Eisenoxyde findet aber auch Reduktion anderer Oxyde statt, die eine größere Affinität zum Sauerstoff haben und deshalb schwerer zu reduzieren sind (Überreduktion). Die Aufnahme dieser Stoffe (*Mn*, *Si* und *P*) durch das Eisen ist zum Teil abhängig von seinem Lösungsvermögen, von der im Ofen herrschenden Temperatur und von der Durchsatzzeit.

Das Eisen sättigt sich ferner mit Kohlenstoff und nimmt wechselnde Mengen von Schwefel aus der Beschickung auf, so daß das Produkt schließlich durch alle diese Elemente (*Mn*, *Si*, *P*, *C*, *S*) verunreinigt ist und deshalb den Namen Roheisen führt.

Die in der heißesten Ofenzone (Verbrennungszone) geschmolzenen Massen, Roheisen und Schlacke, sammeln sich im untersten, tiegelförmig ausgebildeten Teile des Ofens (Gestell) und trennen sich, entsprechend ihrem *spez. Gew.*, in 2 Schichten, das schwerere Roheisen und die leichtere auf dem Eisenbade lagernde Schlacke.

Von Zeit zu Zeit werden Roheisen und Schlacke durch besondere Öffnungen abgelassen (abgestochen). Das erste Teilbild der Abb. 176 zeigt den im Schacht durch den reduzierenden Teil des Gasstromes (*CO*) bewirkten Abbau des an Eisen gebundenen Sauerstoffs unter Bildung von CO_2. Der Sauerstoffabbau der Eisenoxyde nimmt mit steigender Temperatur zu, und im heißesten Ofengebiet wird er vollständig. Die entsprechenden Gaszusammensetzungen sind ebenfalls angegeben. Die *C*-, *S*-, *Mn*-, *P*- und *Si*-Kurven geben die Aufnahmen dieser Stoffe durch das Eisen in Abhängigkeit von der Temperatur (Ofenzone) an. Es ist bemerkenswert, daß bereits in der Rast die überwiegende Menge des Eisenoxydes reduziert ist, und man erkennt, wie hier erst die Reduktion der Oxyde derjenigen Metalle, die unedler als Eisen sind, beginnt. Auch die durch das Einblasen des Windes in die Formenebene hervorgerufene oxydierende Wirkung kommt dadurch zum Ausdruck, daß der CO_2-Gehalt zu-, der *CO*-Gehalt abnimmt und daß *Mn* und *S* oxydiert werden.

b) Der Frischprozeß. Die mechanischen Eigenschaften des im Hochofen erzeugten Roheisens sind, abgesehen von Sonderfällen (graues Roheisen — direkter Hochofenguß), unzureichend. Roheisen ist im allgemeinen hart und spröde und läßt sich weder in warmem noch kaltem Zustande verformen und verarbeiten. Diese ungünstigen mechanischen Eigenschaften werden dem Roheisen erteilt durch die verhältnismäßig beträchtlichen Mengen an Fremdbestandteilen, die es bei seiner Herstellung im Hochofen aufgenommen hat. Das THOMAS-Roheisen enthält z. B. etwa 3,5% *C*, 0,3% *Si*, 1,4% *Mn*, 1,8% *P*, 0,05—0,1% *S*, zusammen etwa 7% Verunreinigung.

Um nun das Roheisen in schmiedbares Eisen oder Stahl zu verwandeln, ist es erforderlich, die im Roheisen vorhandenen Begleitelemente wieder zu entfernen. Waren diese Elemente im Hochofen infolge ihrer größeren Affinität zum Sauerstoff erst reduziert worden, nachdem die überwiegende Menge des an Eisen gebundenen Sauerstoffs abgebaut war, so müssen sie umgekehrt durch eine Einwirkung von Sauerstoff auf flüssiges Roheisen, da sie im Vergleich zu Eisen unedlere Elemente darstellen, auch wieder eher oxydiert werden als das Eisen. Diese Möglichkeit zur Reinigung des Roheisens wird in den sog. Frischprozessen ausgenutzt. Das Teilbild *3* der Abb. 176 zeigt den Verlauf des sog. THOMAS-Wind-Frischprozesses, einer gebräuchlichen Art der Frischprozesse, bei dem unter der direkten Wirkung der durch das flüssige Roheisen in einer Birne (Konverter) durchgeblasenen atmosphärischen kalten Luft die Fremdstoffe des Eisens oxydiert werden; u. zw. entspricht die Reihenfolge der Oxydation der Fremdstoffe im großen ganzen ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff. Bei der Oxydation der Eisenbegleiter wird Reaktionswärme frei, die nicht allein hinreicht, das Eisenbad warm zu halten, sondern sogar einen erheblichen Überschuß liefert, der die Badtemperatur steigert. Die Steigerung der Badtemperatur ist erforderlich, weil der Erstarrungspunkt des Eisens umso höher liegt, je geringer die Menge seiner Verunreinigungen ist (vgl. z. B. Eisen-Kohlenstoff-Diagramm, S. 140). Die durch den Frischvorgang oxydierten Elemente sind im Eisen unlöslich, spezifisch leichter und scheiden sich daher von dem Metallbade ab, eine auf dem flüssigen Eisen schwimmende flüssige Schlacke bildend. Aus Abb. 176 erkennt man aber auch noch, daß gleichzeitig mit der Oxydation der letzten Reste der Fremdelemente das Stahlbad Sauerstoff aufnimmt, d. h. oxydiert wird (Überfrischung).

Ein derartig überfrischter Stahl zeigt nun wiederum ungünstige Eigenschaften in mehrfacher Hinsicht: er läßt sich schwierig vergießen; denn er bewirkt Aufschäumen beim Eingießen in die Gießpfanne; der aus der Pfanne in die Blockformen vergossene Stahl ist unruhig, d. h., er gibt beim Erstarren Gas ab (Spratzen und Steigen der Güsse), und die erstarrten Blöcke werden blasig. Beim Verschmieden kann solcher Stahl die unangenehme Eigenschaft des Rotbruchs zeigen, hervorgerufen durch Eisenoxydul, das sich an den Korngrenzen der Krystallite ausgeschieden hat und dann den Zusammenhang der Krystallite beim Warmverarbeiten des Stahles unterbricht. Um nun den fertiggefrischten, d. h. überfrischten Stahl von dem überschüssigen Sauerstoff zu befreien, gibt man dem Stahl wieder eine gewisse unerhebliche Menge von solchen Metallen zu, die eine größere Affinität zum Sauerstoff haben als Eisen, d. h. man reduziert erneut das im Stahl vorhandene Eisenoxydul. Diese Manipulation nennt man Desoxydieren. Als Desoxydationsmittel verwendet man solche Metalle, die neben der im Vergleich zu Eisen größeren Affinität zu Sauerstoff auch in anderer Beziehung die Eigenschaften des Stahls verbessern, z. B. *Mn*. Meist verwendet man nicht ein einziges desoxydierendes Metall, sondern deren mehrere in solcher Kombination und Menge, daß sich die im Verlauf der Desoxydation bildenden Oxyde vereinigen und eine leichtflüssige Schlacke bilden, die sich aus dem Metall gut abscheidet. Als Desoxydationsmittel kommen vornehmlich in Betracht: *Mn*, *Si*, für Sonderzwecke auch noch andere Metalle. Und zwar setzt man sie nicht in reiner Form zu, sondern als Ferrolegierungen, z. B. Ferro-

mangan, Ferrosilicium, Ferroaluminium, oder als Drei- oder Vierstofflegierungen, flüssig oder fest, je nach dem gewünschten Effekt. Die Menge an Desoxydationsmittel wird so gewählt, daß ein geringer Überschuß davon im Stahle in Form von Legierungsbestandteil verbleibt; denn nur so erzielt man vollständige Desoxydationswirkung (Massenwirkungsgesetz). In Abb. 176, *3* erkennt man die Wirkung dieses Überschusses an dem Aufsteigen der *Mn*- und *Si*-Kurven nach der Desoxydation. Wünscht man eine Steigerung des *C*-Gehaltes, so setzt man *C*-haltige Ferrolegierungen zu (z. B. schwedisches Roheisen, Spiegeleisen).

In Abb. 176, *2* ist noch der Roheisentransport und Mischerbetrieb angedeutet. Auf dem Transport des schlackefreien Roheisens vom Hochofen nach dem Stahlwerk vermittels Pfannen erfolgt Entschwefelung, die dadurch hervorgerufen wird, daß das im Roheisen gelöste *Mn* sich mit dem ebenfalls gelösten *S* zu *MnS* verbindet. Dieses erstarrt bereits bei einer Temperatur, die erheblich über dem Erstarrungspunkt des Roheisens liegt, und da es außerdem ein geringes *spez. Gew.* hat, steigt es im Metall auf (ausseigern) und bildet eine feste Schlacke. Die Entschwefelung durch Ausseigern wird unterstützt durch die mechanischen Erschütterungen des Roheisens auf dem Transportwege.

Die Temperatur des Roheisens sinkt auf dem Transport. Die verschiedenen Hochofenabstiche werden im Roheisenmischer gesammelt, der meist beheizt wird, um die Abkühlungsverluste zu decken. Der Zweck des Mischers ist, den Stahlbetrieb von der Qualität und Menge des vom Hochofen angelieferten Roheisens unabhängig zu machen. Der Roheisenmischer wirkt also einmal als Qualitäts- und Quantitätspuffer (Ausgleicher) zwischen Hochofen und Stahlwerk, zweitens soll er die auf dem Transport des Roheisens schon eingeleitete Entschwefelung fortsetzen, drittens das Eisen warm halten; dabei verändert sich naturgemäß auch die Zusammensetzung des Roheisens, wie in Abb. 176, *2* schematisch angedeutet ist.

Der Weg der Stahldarstellung sei nochmals zusammengefaßt.

Art des Verfahrens	Apparat	Zweck	Erfolg
1. Hochofen: Kontinuierliches Gegenstromprinzip	Schachtofen	Reduktion des Eisenoxydes der Erze, Schmelzen von Eisen und Verschlacken und Schmelzen der Gangart	Reduktion der Eisenoxyde zu Schwammeisen. Schmelzen von Eisen und Schlacke in Rast und Formenebene. Überreduktion, d. h. Reduktion der Begleiter des Eisens, des *Mn* und *Si* in wechselnden Mengen, des *P* vollständig und Aufnahme dieser Elemente durch das Eisen: Aufnahme von *C* bis zur Sättigung und von *S* in wechselnden Mengen aus der Beschickung. Produkt: Roheisen
2. *a)* Transport:	Pfannen ohne Schlacke	Selbstentschweflung (Ausseigern von *MnS*)	Teilweise entschwefeltes Roheisen
b) Mischer: Intermittierendes Durchflußprinzip	Kippbarer Rollmischer mit großer Badtiefe, wenn keine Erwärmung gewünscht wird; kippbarer Flachherdmischer mit geringer Badtiefe, wenn Erwärmung oder gar Vorfrischung gewünscht wird	Fortsetzung der Entschweflung, Qualitäts- und Quantitätsausgleich, unter Umständen Erwärmung	Teilweise entschwefeltes bzw. vorgefrischtes Roheisen

Art des Verfahrens	Apparat	Zweck	Erfolg
3. Frischprozeß: Intermittierend, portionsweise Behandlung einer bestimmten Roheisenmenge	Entweder Birnen (Konverter) beim Windfrischverfahren oder Flachherdöfen beim Erzfrischverfahren	1. Teil: Oxydation zur Entfernung von *Mn, Si, C, P* 2. Teil: Desoxydation (Reduktion) des überfrischten (überoxydierten) flüssigen Eisens (Entfernung von *FeO*)	1. Teil: Vergasung des *C* zu *CO*, Verschlackung von *Mn* und *Si* und *P*. Gegen Ende des 1. Teils: Überfrischung (Überoxydation) des flüssigen metallischen Eisens. 2. Teil: Reduktion des Sauerstoffs des *FeO*, Bildung von Desoxydationsprodukt (Schlacke) MnO, SiO_2, Al_2O_3 u.s.w. Produkt: Stahl.

Man sieht also, daß die sich folgenden Einzelverfahren (1, 2 und 3), die dazu dienen, um aus Erz Stahl herzustellen, darin bestehen, daß man mehrere Male Reduktionsvorgänge und Oxydationsvorgänge sich abwechseln läßt.

Da die Hauptreaktionen hierbei sich weder thermochemisch noch stöchiometrisch voneinander unterscheiden, soll ihre Thermochemie und Stöchiometrie gemeinsam behandelt werden. Die Angaben auf S. 228 bilden im Verein mit anderen thermischen Daten (spezifischen Wärmen, Verdampfungswärmen, Schmelzwärmen, Lösungswärmen u. s. w., die anderen Tabellenwerken, z. B. LANDOLT-BÖRNSTEIN, zu entnehmen sind) die Grundlagen der Thermodynamik und der Bilanzen der Prozesse.

Während uns die Thermodynamik über die Möglichkeit der Vorgänge unterrichtet, belehrt uns die Bilanz über ihre Wirtschaftlichkeit.

2. Der Hochofenprozeß.

Er stellt sich nach unseren heutigen Kenntnissen wohl etwa folgendermaßen dar: Im oberen Schachtteil erfolgt Trocknung des Möllers und Dehydratation, bei Temperaturen zwischen 600 und 900° Carbonatzersetzung, dadurch Anreicherung des Gasstromes mit CO_2. Die Reduktion der Eisenoxyde des Möllers beginnt zwischen 200 und 300° und ist bei 500—600° schon weit fortgeschritten, sofern es sich um leichtreduzierbares Eisenoxyd handelt. Der Begriff „Leichtreduzierbarkeit" ist durch verschiedene Eigenschaften des Erzes charakterisiert: 1. durch die Oxydstufe (die höchste Oxydstufe Fe_2O_3 ist selbst bei größerer wahrer Dichte leichter reduzierbar als die niedrigere Oxydstufe Fe_3O_4 [Salzcharakter] mit geringerer wahrer Dichte), 2. durch die Oberflächenaktivität der Eisenoxyde, bedingt durch ihre Oxydstufe sowie durch *a)* ihren physikalischen Zustand, *b)* scheinbare Dichte = Porigkeit, *c)* Gasdurchlässigkeit, *d)* Verteilungsgrad des Oxydes im Erz (d. h. in der Gangart), *e)* Verwachsung mit Gangart bzw. Bindung an Gangart, z. B. $FeO \cdot SiO_2$ (Fayalith).

Die Leichtreduzierbarkeit eines im Erz enthaltenen Oxydes kann weiterhin dadurch beschränkt sein, daß sich bei einem seiner Natur nach aktiven (d. h. leichtreduzierbaren) Oxyde während des Reduktionsvorganges Reaktion mit fremden Oxyden ergibt; z. B. kann Eisenoxyd, Fe_2O_3, mit SiO_2 bereits bei 700° $FeO \cdot SiO_2$ bilden, sobald sich bei der Reduktion die Stufe FeO bildet (Sinterreaktion, Verschlackung im krystallinen Zustande, Platzwechselreaktionen).

Die Reduktion der nächst Fe_2O_3 niedrigeren Oxydstufe des Eisens: Fe_3O_4 durch CO setzt erst bei höheren Temperaturen ein und verläuft auch dann noch verhältnismäßig träge. Dieses dem Fe_2O_3 gegenüber passivere Verhalten des Fe_3O_4 ist wahrscheinlich bedingt durch den Salzcharakter des $Fe_3O_4 = FeO \cdot Fe_2O_3$ (Ferroferrit), der ein festeres Haften des Sauerstoffs im Fe_3O_4-Krystall bewirkt.

Die indirekte Reduktion durch CO, zum mindesten von freiem Fe_2O_3 und Fe_3O_4, kann im Hochofen bei Temperaturen zwischen 900 und 1000° beendet sein.

Besonders schwere Reduzierbarkeit, die durch die oben gekennzeichneten verschiedenen Einflüsse hervorgerufen sein kann, bewirkt, daß das Erz vor den Formen zu einer Schlacke schmilzt, die noch mehr oder weniger Eisensauerstoffverbindungen enthält, welche erst im flüssigen Zustande durch festen C vollständig, aber unter größerem Wärmebedarf, reduziert werden (direkte Reduktion), wodurch der spezifische Koksverbrauch im Hochofen anwächst.

Zwischen 500 und 800° macht sich die katalytische CO-Spaltung $2\,CO \rightarrow CO_2 + C$ bemerkbar, die in geringem Maße exotherm ist und deswegen Zunahme der Temperatur in demjenigen Schachtgebiete bewirkt, in dem sie auftritt. Die Ursache der katalytischen C-Abscheidung sind geringe Strömungsgeschwindigkeit und die Gegenwart eines geeigneten Katalysators. Als solcher wirkt nach allgemeiner Ansicht Eisenschwamm (wahrscheinlich ein im Eisenschwamm oberflächlich gebildetes Eisencarbid); nicht in gleichem Maße wirksam sind Oxyde. Die Folgen und Begleitumstände der katalytischen C-Abspaltung sind 1. Zertrümmerung des Erzes, da die Katalyse nicht nur an der Erzoberfläche, sondern gerade in den Porenräumen der Erzstücke erfolgt, 2. Volumenzunahme der Beschickungsstoffe, die zum Hängen der Gichten führen kann, das den Ofen verstopft und am Ansteigen des Blasdruckes erkannt wird, 3. die durch das Eintreten der Reaktion bedingte Temperaturzunahme bewirkt, dem Gesetz vom kleinsten Zwange entsprechend, die Begünstigung der bei höherer Temperatur verlaufenden, also der endothermen Vorgänge: also CO_2-Reduktion $CO_2 + C = 2\,CO$ und direkte Eisenoxyd-Reduktion und Schwächung der indirekten Reduktion, die wärmewirtschaftlich günstiger ist als direkte. Hierdurch wird Abkühlung bewirkt und Überhandnehmen der CO-Spaltung wieder eingeschränkt. Ist dagegen die Wirkung des Katalysators sehr stark und liegen bezüglich der C-Abscheidung besonders günstige Verhältnisse vor (sehr leicht reduzierbares Erz), so erfolgt die Katalyse beinahe momentan und in solchem Umfange, daß die dadurch bedingte plötzliche Temperatursteigerung ein Zusammenfritten und Schmelzen der Möllerstoffe bereits im Schacht bewirkt (Oberfeuer). Dann bilden sich Schachtansätze, die den freien Durchgang der Möllersäule hindern.

Der feinverteilte katalytische C ist sehr aktiv und bewirkt daher im normalen Ofenbetriebe in tieferen heißeren Ofenzonen die direkte Reduktion in erster Linie.

Da die indirekten, mehr oder weniger exothermen Reduktionsvorgänge (durch CO) nach dem Prinzip vom kleinsten Zwange nur bei niedriger Temperatur verlaufen und da sie wärmewirtschaftlich günstiger sind als die endothermen direkten, bei höherer Temperatur verlaufenden Reduktionen, so wird man bestrebt sein, die Temperatur im oberen Schacht niedrig zu halten. Man kann dieses Bestreben auch dadurch kennzeichnen, daß man sagt, alle Maßnahmen, die zur Einschränkung der CO-Spaltung führen, sind günstig. Man erreicht dieses Ziel durch Steigerung der Gasgeschwindigkeit (Erhöhen des Blasedruckes). Denn da schon bei niedriger Temperatur (400—500°) die wärmewirtschaftlich günstige indirekte Reduktion (durch CO) des Erzes durchführbar ist, wird dann das CO der Gasphase zur Reduktion der Erze ausgenutzt, und man kann mit derselben CO-Menge eine größere Erzsauerstoffmenge abbauen, als wenn bei geringer Strömungsgeschwindigkeit durch die CO-Spaltung CO_2-Bildung eintritt, das keine indirekte Reduktionsarbeit mehr zu leisten vermag. In der Tat lehren neuere Hochofenuntersuchungen, daß bei richtiger Abstimmung der Gasgeschwindigkeit auf die Reduzierbarkeit der Erze das Verhältnis $CO : CO_2$ im Gichtgas kleiner wird, als man noch vor einigen Jahren für erreichbar hielt. Da im allgemeinen durch die gegebene Windpressung eine bestimmte Gasströmungsgeschwindigkeit festgelegt ist, wird man den Umfang der indirekten Schachtreduktion dadurch zu begünstigen suchen, daß man schwer reduzierbare Erze feiner bricht als leichtreduzierbare (Feinerzverhüttung).

Betrachtet man diese Verhältnisse bezüglich des Kokses, so wird man sagen müssen, daß alle diejenigen Reaktionen vermieden werden müssen, die zu einer

vorzeitigen Verbrennung des Kokses im Schacht führen, d. h. die stark exotherme Reaktion der CO-Spaltung muß unterdrückt werden, da die durch sie hervorgerufene CO_2-Bildung und Temperatursteigerung die Vergasung von Koks im Schacht begünstigt. Dadurch wird die Menge des vor den Formen verbrennenden bzw. vergasenden Kokses verringert und die in der Verbrennungszone des Ofens maximal erreichbare Temperatur gesenkt. Auch von diesem Gesichtspunkt ist für die wirtschaftliche Durchführung des Hochofenprozesses Erfordernis: Niedrighalten der Schachttemperatur, möglichste Vermeidung der CO-Spaltung.

Der Reduktion des Eisenoxydes geht Reduktion der Oxyde des Mn, Si und P parallel. Da die höheren Mn-Oxyde (Mn_2O_3 und Mn_3O_4) leichter reduzierbar sind als Fe_2O_3, werden sie durch CO ohne Schwierigkeit zu MnO reduziert. MnO, SiO_2 und P_2O_5 werden etwa von 1000° an indirekt, aber nicht in vollem Umfange, reduziert. Die Tendenz von Mn, Si und P, mit Eisen im festen Zustande Mischkrystalle zu bilden, unterstützt die Reduktion ihrer Oxyde durch CO; der Umfang der Reduktion derselben hängt daher wieder von der Konzentration der Gasphase (CO/CO_2), ihrer Oberflächenberührung mit Eisen und ihrer Gebundenheit oder Lösung in anderen Möllerbestandteilen ab.

Ferner wird das im Schacht entstehende Schwammeisen durch CO zementiert und nimmt auch den mit Möller und Koks in den Ofen eingeschleppten Schwefel nahezu restlos auf. Die Zementation durch CO beginnt unter Umständen bereits unterhalb der Perlitlinie des Fe-C-Zustandsdiagramms bei 550—600° C (vgl. ZINGG, *Stahl u. Eisen* **46** 776 [1926]).

In der Rast beginnen die Möllersubstanz und die Koksasche unter der Wirkung der gesteigerten Temperatur teigig zu werden, um in und dicht oberhalb der Formenebene ebenso wie das mehr oder weniger Legierungsbestandteile enthaltende Metall zu schmelzen. (Kritische oder Bildungstemperatur.)

Die Hochofenschlacken bestehen in der Hauptsache aus SiO_2, CaO und Al_2O_3. Dem Schmelzen der Schlacke geht im allgemeinen ihre Bildung durch Platzwechselreaktionen im festen Zustande voraus (s. S. 191). Je feiner verteilt und je größer die Berührungsflächen der krystallinen Schlackenkomponenten sind, umso vollständiger wird die Schlacke vorgebildet. Der *Schmelzp.* einer solchen vorgebildeten Schlacke liegt dann niedriger als der *Schmelzp.* einer Schlacke, in der infolge der Grobkörnigkeit der einzelnen Komponenten der Platzwechsel im festen Zustande gar nicht oder nur unvollkommen erfolgen konnte. Der *Schmelzp.* einer vorgebildeten SiO_2-, CaO-, Al_2O_3-Schlacke wird durch einen Gehalt an MnO und FeO weiter erniedrigt. Die Bildungstemperatur der Schlacke (im festen Zustande) liegt also immer tiefer als ihre Schmelztemperatur.

Für den Gang des Hochofens ist es nicht günstig, wenn die Schlackenbildung zu früh eintritt; denn die in der Schlacke aufgelösten Metalloxyde entziehen sich fast vollkommen der indirekten Reduktion durch die Gase und können nur durch direkte Einwirkung von Kohlenstoff reduziert werden. Auch diese wird durch den Umstand behindert, daß die Metalloxyde in der Schlacke sich in einem verdünnten Zustande vorfinden. Die Umsetzungsgeschwindigkeit nimmt mit dem Grade der Verdünnung rasch ab, und die Gefahr, daß mit der Schlacke erhebliche Mengen von unreduzierten Metalloxyden verlorengehen, ist umso größer, je früher die Verschlackung eingetreten ist, je mehr Eisen oder Mangan aus der Schlacke hat reduziert werden müssen.

Die in der Verbrennungszone schmelzenden Gangartbestandteile und die Koksasche sowie das Metall tropfen durch die Formenebene ab und fließen über den die Formenebene erfüllenden hocherhitzten festen Koks in das Gestell. Der poröse Koks saugt sich dabei mit Metall und fließender Gangart (Schlacke) voll oder wird von letzterer je nach ihrer Fließbarkeit mehr oder weniger überzogen. Hierbei wird das Metall weiter aufgekohlt und aus der Schlacke Oxyd reduziert.

Im Gestell scheidet sich Metall (Roheisen) von Schlacke, welch letztere das Roheisen überschichtet. Der nichtschmelzende Koks taucht unter der Last der Möllersäule in das Metall- und Schlackenbad ein. Er wirkt im Schlackenbade auf die Oxyde reduzierend, auf das Roheisen kohlend.

Der durch die Formen eingeblasene Wind oxydiert den Kokskohlenstoff primär zu CO_2, das dann unter dem Einfluß der hohen Temperatur und des C-Überschusses wieder zu CO reduziert wird. Die Ausdehnung der vor den Formen gebildeten oxydierenden (CO_2-haltigen) Zone ist abhängig von der Windtemperatur, der Formenzone und der Blasegeschwindigkeit.

Von dem aus der Rastzone herabtropfenden und -rieselnden Eisen, das mit Begleitelementen mehr oder weniger gesättigt ist, erfährt derjenige Anteil, der durch die oxydierenden Gaszonen seinen Weg nimmt, eine Frischwirkung. Die flüssigen Metalltropfen werden durch das CO_2 oxydiert, wobei das im Schacht bereits reduzierte und im Eisen im gelösten Zustande befindliche C, Mn, Si, P das Eisen vor Verbrennung schützt, wobei diese Elemente natürlich oxydiert, d. h. vergast bzw. verschlackt werden.

Über die Oxydations- und Reduktionsvorgänge sind die Ansichten noch geteilt, und je nach der einen oder anderen Deutung der Vorgänge in der Formenebene gelangen ihre Vertreter auch zu verschiedenen Ansichten über die Vorgänge in Schacht und Gestell.

Auf der einen Seite steht Wüst (*Stahl u. Eisen* **48**, 505, 1273, 1084 [1928]), der behauptet, daß bei etwa 800° die Schachtreduktion der Eisenoxyde vollständig beendet ist, und daß bei den darüber liegenden Temperaturen noch im festen Zustande — unter der Mitwirkung des in kälteren Schachtzonen gebildeten katalytischen C, der im absinkenden Möller in tiefere heißere Ofenzonen transportiert worden ist — Reduktion von MnO, SiO_2, P_2O_5 und Zementation des im Schacht erzeugten Schwammeisens durch C (bzw. CO), Mn, Si, P in solchem Umfange erfolgt, daß das Roheisen, b e v o r e s s c h m i l z t, bereits vorgebildet ist (gewissermaßen ein „Überroheisen") und die genannten Begleitelemente in höherem Maße enthält als das flüssige Abstichroheisen. Beim Durchgange durch die oxydierende Zone, vor der Formenebene, wird von dem nunmehr flüssig gewordenen „Überroheisen", außer einem Teil der Eisenbegleiter C, Si, Mn, P auch ein erheblicher Teil des Fe selbst oxydiert, das in die Schlacke gelangt. Das mit dem Roheisen in Berührung befindliche Eisenoxydul, sowohl das vor den Formen als Überzug über die Eisentröpfchen gebildete als auch das in der Schlacke gelöste, tritt mit den Roheisenbegleitern in Reaktion: $2\,FeO + Si = 2\,Fe + SiO_2$; $FeO + Mn = Fe + MnO$ u. s. w. Diese Umsetzungen haben eine Verminderung des Gehaltes an Fremdstoffen im Abstichroheisen gegenüber dem „Überroheisen" zur Folge, die in vielen Fällen nachgewiesen werden konnte. Wüst schreibt der Oxydationszone vor den Formen die schädlichste Wirkung für den Hochofengang zu, weil ein großer Teil der im Schacht indirekt (durch CO) geleisteten Reduktionsarbeit, die unter wärmewirtschaftlich günstigsten Bedingungen verlief, vernichtet wird. Er befürwortet daher jede Maßnahme, die dazu dient, die oxydierende Zone vor den Formen einzuschränken (Gestellerweiterung).

Auf der anderen Seite stehen die Ansichten von Bansen (*Stahl u. Eisen* **47**, 1005 [1927]; **48**, 1079 [1928]), Osann (ebenda), Brassert (ebenda **43**, 73 ff. [1923]), welche dem Umfange und der Wirkung der oxydierenden Zone vor den Formen nicht die erhebliche Bedeutung wie Wüst zuerkennen. Sie bestreiten, daß eine Art „Überroheisen" oberhalb der Schmelzzone entstanden sei, und behaupten, daß die C-, Si-, Mn-, P-Aufnahme bis zu den Gehalten des Abstichroheisens erst in der Formenebene und im Gestell erfolge, während oberhalb der Formenebene der Gehalt des Roheisens an Begleitelementen niedriger sei als im Absticheisen, und daß daher auch der Einfluß der oxydierenden Zone vor den Formen von Wüst überschätzt werde.

Die Entscheidung darüber, ob die eine oder andere Ansicht zu Recht besteht, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Es ist aber anzunehmen, daß, je langsamer die Beschickungsstoffe den Ofen durchwandern (lange Durchsatzzeit), die Vorbildung des Roheisens oberhalb der Schmelzzone weiter fortgeschritten ist als bei kurzer Durchsatzzeit, daß dagegen bei kurzer Durchsatzzeit von der Schmelzzone und vom Gestell größere (direkte) Reduktionsarbeit zu leisten ist. Dies wird verständlich, wenn man sich die Bedeutung der zeitabhängigen Diffusionsvorgänge vergegenwärtigt.

Über die Berechnung des Anteils der indirekten Reduktion an der Gesamtreduktion im Hochofen liegen mehrere Methoden vor, die MAURER (Archiv Eisenhüttenwesen **1**, 331 [1927]) in rechnerische Übereinstimmung gebracht hat.

Soweit es sich um Eisenoxyde handelt, ist der Umfang der vom Hochofen geleisteten direkten Reduktionsarbeit größer bei schwerreduzierbaren Erzen (Fe_3O_4) als bei leichtreduzierbaren (Fe_2O_3).

Hochofenmöllerberechnungen. Der hemmungslose Durchgang der Beschickungsstoffe durch den Ofen ist besonders von der Schmelzbarkeit und Fließbarkeit der Einsatzstoffe im Bereiche der Verbrennungszone und in der Rast abhängig, d. h. eine hohe Temperatur vor den Formen erlaubt die Bildung einer hochschmelzenden Schlacke und umgekehrt. Aus diesem Grunde ist für die Wahl der in den Ofen einzusetzenden Möllerstoffe (Gattierung - Möllerberechnung) die Schmelzbarkeit und Fließbarkeit der Schlacke bei der Temperatur der Verbrennungszone maßgebend (s. S. 191, Schlacken). Hiermit ist auch der obenerwähnte Begriff „kritische Temperatur", „Bildungstemperatur" bestimmt.

Die Menge des aus dem Möller in das Roheisen übergehenden *Mn*, *P*, *Si* richtet sich:

1. nach der Konzentration, in der die Oxyde dieser Elemente im Möller vorhanden sind; 2. nach der Temperatur vor den Formen.

Es gelten (nach HÜTTE, Taschenbuch für Eisenhüttenleute 478 [1922]) folgende Erfahrungswerte:

Aus dem Erzmöller gehen ins Roheisen über bei allen Roheisengattungen außer Thomasroheisen 100% *P*; bei Thomaseisen bei heißem Ofengang 97% *P*; bei Thomaseisen bei kälterem Ofengang 97—70% *P*. Bei allen Roheisenarten gehen aus dem Möller ins Roheisen über: 66—70% *Mn*, 100% *Cu*, 100% *Ni*, bis 100% *Cr*, 66—90% *As*, 0% *Pb*, 0% *Zn*, 0—10% *Ti*, 100% *Sn*.

Der aus der Reduktion des SiO_2 stammende *Si*-Gehalt des Roheisens wird lediglich von der Temperatur und der Schlackenführung beherrscht.

Die Aufnahme von *S* durch das Roheisen sinkt mit steigender Temperatur vor den Formen, steigendem Kalkgehalt und steigendem *Mn*-Gehalt des Möllers.

Literatur zur Möllerberechnung: PLATZ, *Stahl u. Eisen* **1892**, 2; ACKERMAN, ebenda **1886**, 281, 387; BLUM, ebenda, **1901**, 1024; WEDDING, Handbuch Eisenhüttenkunde III, 534; JOHNSON, *Chem. and Metallurg. Engin.* **1916**, 1. April; MATHESIUS, Phys.-Chem. Grundlagen des Eisenhüttenwesens; PAVLOFF, Calcul du lit du fusion des Hauts-fourneaux, Paris 1924.

Die Wärmebilanzen des Hochofens sind in der letzten Zeit hoch entwickelt worden. Eine Gesamtbilanz über die in den Ofen eingesetzten und diesen verlassenden Stoffmengen ist immer möglich und verhältnismäßig einfach.

Um aber den Gesamtprozeß genauer beurteilen zu können, ist man dazu übergegangen, den Hochofenvorgang nicht nur in einer Gesamtbilanz zu studieren, sondern auch für die einzelnen Hochofenzonen gesonderte Bilanzen aufzustellen (Stufenbilanzen). Das Aneinanderreihen solcher Stufenbilanzen gestattet natürlich eher, die Vorgänge in den einzelnen Zonen in ihrer wärmewirtschaftlichen und wirtschaftlichen Auswirkung kennenzulernen.

Die Erforschung der technischen Vorgänge im allgemeinen und speziellen Falle wird lediglich mit ihrer Hilfe gelingen.

Die für die Bilanz wichtigsten thermochemischen und stöchiometrischen Werte und Berechnungsunterlagen finden sich in der nachfolgend aufgeführten Literatur: LENNINGS und BULLE, Ber. Hochofenausschuß Nr. 78, März 1926; REICHARDT, Archiv Eisenhüttenwesen **1**, 77 [1927]; BANSEN, ebenda **1**, 245 [1927]; LENNINGS, ebenda **1**, 549 [1927].

3. Die Darstellung von Eisenschwamm.
(Neue direkte Eisenerzeugung.)

In den ältesten Zeiten wurde das schmiedbare Eisen direkt durch Reduktion mit Holzkohle aus den Erzen gewonnen. Später erzeugte man zunächst Roheisen und wandelte dieses dann durch Frischen in schmiedbares Eisen oder Stahl um. Die gesamte bisher beschriebene Stahlerzeugung beruht auf diesem Verfahren. Für die Herstellung des Roheisens im Hochofen müssen Zuschläge für Schlackenbildung und Schmelzwärme für das Roheisen und die Schlacke aufgebracht werden. Das Eisen nimmt außerdem Fremdkörper, wie *C, Si, P, S,* auf, die bei der Umwandlung in schmiedbares Eisen wieder entfernt werden müssen. Bei diesem indirekten Verfahren wird also gewissermaßen überflüssige Arbeit und Energie verbraucht, ein Umstand, der zu dem Bestreben führte, ein Verfahren zu finden, das es ermöglichte, mit einem bedeutend geringeren Kohlenaufwand als im Hochofen, u. zw. ohne Schmelzung, zu reduzieren. Dieses Bestreben hat zu Erfolgen geführt, und es ist gelungen, einen sog. Eisenschwamm herzustellen, der in einem sich anschließenden Schmelzverfahren in technisch verwendbares Eisen umgewandelt werden kann.

Die Reduktion des Erzes erfolgt entweder direkt durch Kohlenstoff oder indirekt durch Kohlenoxyd in Mischung mit Wasserstoff. Der feste Kohlenstoff reduziert gleichzeitig Phosphor- und Schwefelverbindungen bei Temperaturen, die unter der Reduktionstemperatur des Eisenerzes liegen. Gleiches findet statt bei der Verwendung gasförmiger Reduktionsmittel, wenn durch Absinken der Temperatur Kohlenoxyd in Kohlenstoff und Kohlensäure, entsprechend dem Gleichgewicht von CO und CO_2, umgewandelt wird. Es können daher die Gase nur für ein geringes Temperaturintervall, von 950—850°, ausgenutzt werden. Aus diesem Grunde ist auch eine Vorwärmung der Erze erforderlich.

Norsk-Staal arbeitet nach dem indirekten Verfahren durch Reduktion mit Kohlenoxyd und Wasserstoff. (Abb. 177 gibt das Schema der Anlage.) Erz in Stücken von Erbsengröße wird geröstet und auf 850° vorgewärmt, dann wird ihm in einem Drehrohrofen Gas im Gegenstrom zugeführt. Der Sauerstoff des Eisenerzes wird vom Kohlenoxyd und Wasserstoff aufgenommen und in Form von Kohlensäure und Wasserdampf abgeführt. Die Abgase werden sodann gewaschen und einem Gasbehälter über einen Wasserabscheider zugeführt, um von hier aus für den Reduktionsprozeß wieder aufbereitet zu werden. Zu diesem Zwecke werden sie in einem elektrischen Lichtbogenofen mit einer Spannung von 4000—6000 *V* auf etwa

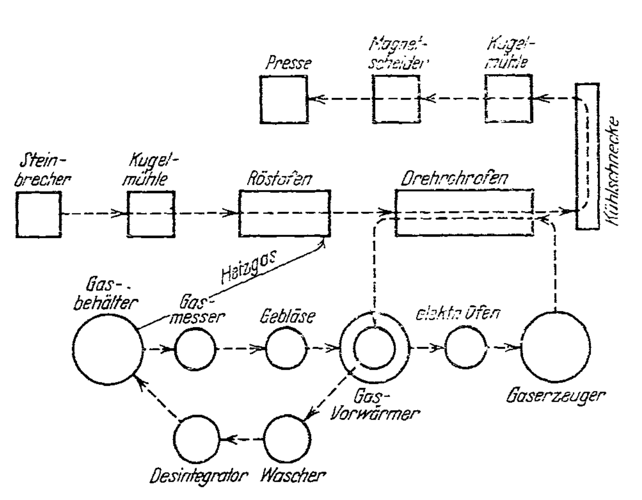


Abb. 177. Schema für das Norsk-Staal-Verfahren.

1600° erhitzt und dann durch eine glühende Kokssäule gedrückt, wobei die Kohlensäure in Kohlenoxyd umgewandelt wird. Der Wasserstoff, der in Form von Wasser aus den Drehofenrestgasen ausgeschieden war, wird durch Rohöl oder Teer, die man in den Flammbogenofen einführt, ersetzt. Etwaiger Gehalt des Gases an Schwefelverbindungen wird durch eine zwischengeschaltete Kalkschüttung beseitigt, und das Gas gelangt nun mit etwa 1000° in den Reduzierofen zurück, wo es seinen Kreislauf von neuem beginnt. Die Gase werden also dem Reaktionsraum mit 1000°, das

Erz mit 850–950° zugeführt. Der Vorgang selbst verbraucht Wärme. Die Innehaltung der Temperatur ist wesentlich; daher ist der Ofen noch mit in die Wände eingelegten stromdurchflossenen Flacheisen versehen, um so die Strahlungsverluste noch ausgleichen zu können.

Die Beschickung des Drehrohrofens erfolgt vom Röst- und Vorwärmofen aus kontinuierlich; ebenso wird am anderen Ende der Eisenschwamm nebst Beimengungen laufend ausgetragen und durch eine Kühlschnecke einer Kugelmühle zwecks Zerkleinerung zugeführt. Auf einem Magnetscheider werden dann Eisenschwamm, Zwischenerzeugnis und Berge getrennt. Der Eisenschwamm wird auf einer Presse zu Briketts geformt, das Zwischengut wandert in das Verfahren zurück.

Eine Analyse von Eisenschwamm ergab: 0,31% *C*, 0,16% *Mn*, 0,032% *P*, 0,013% *S*, 1,57% *Si*, 1,37% O_2. Durch Umschmelzen auf basischem oder saurem Herd werden, unter Beigabe entsprechender Zuschläge, aus diesem Eisenschwamm die verschiedensten Sorten von Kohlenstoffstählen oder legierten Stählen bester Qualität hergestellt. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens findet sich *Stahl u. Eisen* **47**, 908 [1927].

X. Die Frischprozesse.

Die Frisch- oder Raffinierprozesse haben zunächst den Zweck, das Roheisen zu einem Metall zu verarbeiten, das nach seinem physikalischen Verhalten technischen Anforderungen genügt. Die Herstellung eines solchen Metalls (Stahls) gelingt erfahrungsgemäß dadurch, daß man dem Roheisen die Begleitelemente mehr oder weniger vollständig entzieht. Man bedient sich hierzu verschiedener Frischverfahren, die man gewöhnlich nach dem jeweilig angewandten Frischapparat oder deren Erfindern unterteilt in: 1. Windfrischverfahren in saurer Birne = BESSEMER-Verfahren, in basischer Birne = THOMAS-Verfahren. 2. Herdfrischverfahren: Puddelverfahren, Frischfeuerverfahren, SIEMENS-MARTIN-Verfahren auf saurem oder basischem Herd.

Nach den Windfrischverfahren wird der Stahl in flüssiger Form erzeugt und vergossen (Flußstahl oder Flußeisen), während nach den Herdfrischverfahren erzeugter Stahl entweder flüssig oder in teigig-kompakter Form (Frischfeuerverfahren, LANCASHIRE-Verfahren, Puddelverfahren) hergestellt wird und dann Schweißstahl bzw. Schweißeisen heißt.

Die Frischverfahren arbeiten sämtlich diskontinuierlich. Man raffiniert immer nur eine bestimmte Menge Roheisen zu Stahl. Das immerhin erstrebenswerte Ziel einer kontinuierlichen Stahldarstellung ist noch nicht erreicht, in erster Linie aus wirtschaftlichen Gründen, die bei der Ausübung der Verfahren beobachtet werden müssen (Ausnutzung der Schlackenstoffe und der aufgewandten Wärme); auch hier spielt die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Diffusionsvorgänge die bedeutsamste Rolle. Die Stahlherstellung besteht nämlich in einer Art von „Auswaschen“ oder „Ausschütteln“ der Fremdbestandteile des Roheisens.

Die eigentliche Entfernung der Roheisenbegleiter aus dem flüssigen Bade erfolgt (mit Ausnahme der des *S*) durch Oxydieren. Diese Oxydation bewirkt ein Frischmittel, das man in fester Form (Erze bei den Herdfrischverfahren) oder in gasförmiger Form (Luft bei den Windfrischverfahren) auf das Metallbad wirken läßt. Die Schlackenstoffe, die als Waschmittel zugesetzt werden, haben dann die Aufgabe, die oxydischen spezifisch leichteren Abscheidungsprodukte (Frischprodukte), die sich vom Metall trennen, zu binden bzw. zu lösen, sofern sie nicht in gasförmiger Form abgeschieden werden (*C* als *CO*) und als solche das Bad verlassen.

Die Reinheit des Stahls wird gesteigert bei Verwendung einer großen Menge Waschmittel, die befähigt ist, die oxydierten Eisenbegleiter (Frischprodukte) in solcher Menge aufzunehmen, daß die Konzentration des Waschmittels an Frischprodukten so gering bleibt, daß sie aus dem Waschmittel nicht mehr in das

Metall überzugehen vermögen. Die Menge des anzuwendenden Waschmittels richtet sich nach der Festigkeit, mit der es die aus dem Metallbade stammenden, spezifisch leichteren Frischprodukte SiO_2, MnO, P_2O_5 bindet oder löst. Solche Waschmittel nennt man Schlacken. Diese Frisch-Schlacken unterscheiden sich demnach zwar dem Zweck nach, aber nicht der chemischen Art nach von den Hochofenschlacken. Der Zusatz von Schlackenstoffen geschieht daher bei den Raffinierprozessen wie bei jedem Waschmittel, je nach dem gewünschten Reinheitsgrade des Stahls in einer oder mehreren Gaben, in größerer oder kleinerer Menge.

Als feste Frischmittel kommen Oxyde in Frage, deren Metalle unter den gegebenen Frischbedingungen eine geringere Sauerstoffaffinität als die zu entfernenden Begleitelemente des Eisenbades haben. Man verwendet daher meist Eisenoxyde (Eisenerze), besonders vom Typ Fe_3O_4, weil die Verwendung von Fe_2O_3 unter Umständen bei den herrschenden Temperaturbedingungen zu einer Dissoziation des Sauerstoffs führt, der dann ungenutzt in die Ofengase gelangt; denn Fe_2O_3 hat bereits bei 1300^0 eine merkliche Sauerstofftension. Als Waschmittel fungiert bei den sauren Frischprozessen SiO_2, bei den basischen CaO.

Beim Herdfrischen setzt man das Frischmittel (Erz) zusammen mit dem Waschmittel (z. B. CaO) zu, beim Windfrischverfahren setzt man das Waschmittel (CaO) auf die Bodenoberfläche, während das Frischmittel (Luft) getrennt vom Waschmittel dem Bade zugeführt wird.

Das Auswaschen der Roheisen-Begleitelemente gelingt nur dann nahezu vollständig, wenn gegen Ende der Frischperiode ein Überschuß an Frischmittel wirksam ist. Ist die Frischmittelzufuhr durch irgend eine Maßnahme unterbrochen, so findet, wenn auch manchmal in geringem Umfange, Reduktion der von der Schlacke aufgenommenen Frischprodukte (Oxyde) statt. Diese Reduktionen (Wiederreduktionen oder Rückbildung) von Oxyden der Schlacke, die endotherm sind, verlaufen dem Le Chatelier-Braunschen Prinzip zufolge erst bei hohen Temperaturen durch die Einwirkung des flüssigen Eisens selbst und durch die in ihm noch vorhandenen Begleitelemente, deren endotherme Umsetzung mit den in der Schlacke enthaltenen Oxyden natürlich erst bei hoher Temperatur erfolgen kann.

1. Die sauren und basischen Frischverfahren.

Die Entfernung der oxydierten Begleitelemente des Roheisens und des S hängt ab von der Aufnahmefähigkeit, die das Waschmittel (Schlacke) für diese oxydierten Stoffe hat, d. h. von der chemischen Art der Schlacke. Man führt die Frischprozesse (sowohl die Windfrisch- als auch Herdfrischprozesse) in Apparaten aus saurer oder aus basischer Zustellung durch. Als saurer Ofenzustellungsstoff fungiert SiO_2 (Quarzsand, Klebsand), als basische Zustellung wird meist gebrannter Dolomit (CaO, MgO), mitunter gebrannter Magnesit (MgO), in älteren Verfahren auch Magnetit (Fe_3O_4, Hammerschlag) angewandt.

Nach der chemischen Art der Zustellung richtet sich auch die chemische Art der Schlacke, u. zw. wird auf saurem Herd eine saure (SiO_2-haltige), im basischen Ofen eine basische (CaO-haltige) Wasch-Schlacke verwandt. Die Verwendung einer sauren Schlacke im basischen Ofen oder umgekehrt ist aus dem Grunde nicht angängig, weil der saure Bestandteil mit dem basischen flüssiges Calciumsilicat bildet, was einer Zerstörung der Ofenzustellung gleichkommt. Der Zustellung und der durch sie bedingten Schlackenart entsprechend nennt man die Frischprozesse kurz saure bzw. basische Verfahren. Die Möglichkeit und die Reihenfolge der Entfernung der Roheisenbegleiter wird durch die chemische Art des Waschmittels (SiO_2 oder CaO) in der Schlacke bestimmt.

Saure Schlacken haben folgende Eigenschaften: 1. sie sind nicht befähigt, größere Mengen P_2O_5 aufzunehmen, da P_2O_5 ebenso wie SiO_2 Säurecharakter hat; 2. sie binden und lösen eine große Menge von Schwermetalloxyden (FeO, MnO),

die sich dem SiO_2 gegenüber als Base verhalten; 3. sie haben kein erhebliches Aufnahmevermögen für *S*.

Basische Schlacken haben dagegen folgende Eigenschaften: 1. sie binden eine große Menge Phosphorsäure (P_2O_5) und Kieselsäure (SiO_2); 2. ihr Aufnahmevermögen für die basischen Schwermetalloxyde ist geringer; 3. sie haben ein größeres Aufnahmevermögen für *S*, besonders gegen Ende des Frischens, wenn die Chargen heiß und die Schwermetalloxyde der Schlacke verbraucht sind.

Hieraus ergibt sich der Unterschied im Verlauf der sauren und basischen Frischverfahren:

Die Verbrennungsfolge der Eisenbegleiter wird zunächst bestimmt von ihrer Affinität zum Sauerstoff der Frischmittel: demnach verläuft die Oxydation beim sauren Verfahren in der Weise, daß zuerst ziemlich gleichzeitig *Si* zum Teil und *Mn* vollständig, dann *C* verbrennen. Im Roheisen vorhandener *P* kann so gut wie gar nicht oxydiert werden. Der *S*-Gehalt des Roheisens nimmt wenig ab, weil das Lösungsvermögen saurer Schlacken für *S* besonders in Gegenwart von Schwermetalloxyden gering ist.

Beim basischen Verfahren ist die Reihenfolge der Oxydation gewöhnlich folgende: *Si, Mn, C, P*. Der *S* des Metallbades wird von der basischen Schlacke umso leichter aufgenommen, je ärmer sie an Schwermetalloxyden ist.

Die Wahl zwischen saurem und basischem Frischverfahren. Die Entscheidung darüber, welche Art des Frischverfahrens anzuwenden ist (basisch oder sauer), richtet sich 1. nach der Art des vorliegenden Roheisens, 2. nach den gewünschten Eigenschaften des zu erzeugenden Stahls.

Die Eigenschaften des Stahls sind schlecht, wenn er reichlich *P* und *S* (je über 0,05 %) und Sauerstoff enthält, d. h. wenn er „überfrischt" ist. Ein zu hoher *P*-Gehalt bewirkt Kaltbruch, d. h. der Stahl ist bei Raum-Temperatur sehr spröde, ein zu hoher *S*- bzw. *O*-Gehalt erzeugt Rotbruch, d. h. die Warmbildsamkeit des Stahles ist schlecht. Die rotbruchfördernde Wirkung steigert sich erheblich bei gleichzeitiger Gegenwart von *O* und *S* im Stahl.

Hieraus ergibt sich, daß im Hinblick auf gute Stahleigenschaften für die Verarbeitung eines *P*- und *S*-haltigen Roheisens ein saurer Prozeß nicht in Frage kommt, da *P* und *S* im sauren Verfahren nicht weitgehend genug bzw. überhaupt nicht entfernt werden können. Für das Frischen von *P*- und *S*-haltigem Roheisen eignen sich dagegen die basischen Verfahren vorzüglich.

Entschweflung. Abgesehen von der Mischerentschweflung erfolgt die Entschweflung im Herdofen: 1. während der Einschmelzperiode des Roheisens; das aufschmelzende Roheisen tritt mit den oxydierenden Ofengasen (CO_2, H_2O) in Berührung, wobei ein Teil des *S* unter SO_2-Bildung vergast (Abrösten des *S*). Der Vorgang wird begünstigt durch die große Oberfläche, die das abtropfende schmelzende Roheisen den Gasen darbietet. Aus flüssigem Roheisen kann *S* nicht mehr abgeröstet werden. 2. Flüssiges Roheisen und flüssiger Stahl lassen sich lediglich unter reduzierender Schlacke weiter entschwefeln, d. h. durch Schlacken, die frei von Schwermetalloxyden sind.

Man nimmt meistens an, daß die Entschweflung im Herdofen unter reduzierender Schlacke ebenfalls über *MnS* verläuft: $FeS + Mn \rightarrow MnS + Fe$. Es ist jedoch anzunehmen, daß auch Erdalkalioxyde, deren Metalle hohe Affinität zu Schwefel haben, in gewissem Umfange in reduzierender Schlacke zu Metall reduziert werden und ihrerseits die Entschweflung besorgen, z. B. $CaO + C = CO + Ca$, $Ca + FeS = CaS + Fe$.

Man könnte denken, daß durch die Eigenart der basischen Frischverfahren, in denen *P* und *S* weitgehend und sicher bis auf Spuren, die dem Stahl unschädlich sind, entfernt werden können, die sauren Verfahren aus dem Felde geschlagen sein müßten. Daß trotzdem saure Verfahren, besonders saure Herdfrischverfahren, heute noch

vielfach angewandt werden, beruht darauf, daß bei den sauren Verfahren eine Überfrischung des Stahls sicher vermieden werden kann. Der große Anteil der SiO_2-Konzentration des Schlackenbades ist nicht denkbar ohne die gleichzeitige Gegenwart einer bestimmten *Si*-Konzentration im Stahlbade, die das *Fe* vor Verbrennung schützt, d. h. die Bindung von frischendem Sauerstoff an Eisen verhütet. Gerade der an *Fe* gebundene bzw. in ihm gelöste Sauerstoff veranlaßt, wie schon erwähnt, gewisse ungünstige mechanische Eigenschaften des Stahls als Werkstoff, die nicht nur allein den Rotbruch betreffen, sondern sich auch in anderen Beziehungen äußern, die noch nicht hinreichend erforscht werden konnten.

Die Wahl zwischen Windfrisch- und Herdfrischverfahren. Bei der Oxydation der Begleitelemente des Roheisens: *Si*, *Mn* (*P*)[1] wird, entsprechend den auf S. 228 zusammengestellten Wärmetönungen, Wärme geliefert, die zur Temperatursteigerung des Stahlbades führt (sog. chemische Wärme). Bei den Windfrischprozessen wird das flüssige Roheisen mit einer Temperatur von etwa 1300—1350° in die Birne gegossen und darauf mit kalter Druckluft durchblasen. Die hierdurch bei der Oxydation von *Si*, *Mn*, *P* freiwerdende Wärme steigert die Temperatur des Stahles, dessen Erstarrungspunkt in dem Maße steigt, wie er an Legierungselementen während des Frischens verarmt. Ist die Menge der im Roheisen vorhandenen Legierungselemente *Si*, *Mn*, (*P*)[1] von vornherein zu gering, so genügt die bei ihrer Verbrennung entstehende Wärme nicht, um die Temperatur des Stahlbades auf einen Punkt zu steigern, der höher liegt als der Erstarrungspunkt, d. h. der Stahl friert ein.

Aus der Zusammensetzung eines Roheisens läßt sich berechnen, um wieviel seine Temperatur durch die Oxydation bestimmter Mengen von Fremdkörpern erhöht wird. Als Oxydationsmittel diene Luftsauerstoff, und es soll die Geschwindigkeit des Vorgangs so groß sein, daß Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung vernachlässigt werden können.

Die Temperatur des Roheisens betrage vor dem Frischen 1350°, die spezifische Wärme des Roheisens sei 0,19, die der Luft 0,24.

1 *kg Si* gibt 7830 *W. E.* ab. Diese Wärmemenge dient dazu, die Temperatur des Roheisens um t^0 und diejenige der eingeblasenen Luft um $1330 + t^0$ zu erhöhen, wenn diese mit 20° eintritt. Die zur Oxydation von 1 *kg Si* erforderliche Luftmenge beträgt $\frac{32}{28} + \frac{77}{23} \cdot \frac{32}{28} = 4{,}96$ *kg*. Die Gleichung für die Verteilung der Wärme lautet: $7830 = 100 \cdot 0{,}19 \cdot t + 4{,}96 \cdot 0{,}24\ (1330 + t)$. Hieraus $t = 310°$.

In nachstehender Tabelle sind die Temperaturerhöhungen zusammengestellt, die das Metallbad durch die Verbrennung von je 1% des Fremdkörpers durch Luft erhält:

Silicium	rund 300°	Eisen	rund 40°
Phosphor	„ 200°	Kohlenstoff	„ 22
Mangan	„ 60°		

Ähnliche Berechnungen s. MATHESIUS, Phys.-Chem. Grundlagen des Eisenhüttenwesens.

Wie aus obigen Berechnungen hervorgeht, ist eine der Hauptverlustquellen die Wärmemenge, welche von dem Stickstoff mit fortgeführt wird. Würden durch Anwendung eines stickstoffärmeren Gemisches, also mit Sauerstoff angereicherter Luft (LINDE-Luft), diese Verluste verringert, dann könnte auch eine weitere Temperaturerhöhung durch Verbrennung geringerer Mengen von Fremdkörpern erzielt werden.

Aus dem Verlauf des in Abb. 176 schematisch dargestellten Thomasprozesses ist zu ersehen, wie dem Metallbade zu Beginn der Frischperiode große Wärmemengen durch die Verbrennung von *Si* und *Mn* zugeführt werden; dieser starken Wärmezufuhr entspricht eine erhebliche Temperatursteigerung. Gegen Ende des Prozesses bewirkt die ebenfalls exotherme *P*-Verbrennung gleichfalls Temperaturzunahme des Metallbades. Zwischen diesen beiden Perioden liegt die Periode der *C*-Verbrennung, die endotherm ist, in der also die Badtemperatur sinkt. Aber gerade in dieser Periode hat das Metallbad den größten Wärmebedarf, weil infolge der *C*-Verbrennung der *Schmelzp.* des Bades um etwa 300° ansteigt. Die vor der *C*-Verbrennung erfolgende *Si*- und *Mn*-Verbrennung muß daher imstande sein, das Bad

[1] Gilt nur für basische Prozesse.

bis zur nahezu vollständigen Entkohlung flüssig zu halten, und daher dürfen gewisse Gehalte an *Mn* und *Si* im Roheisen nicht unterschritten werden.

Ist also die Durchführung von Windfrischverfahren an die Anwesenheit einer bestimmten Menge von oxydierbaren Elementen im Roheisen gebunden, so braucht diese Forderung an die Herdfrischverfahren nicht gestellt zu werden. Denn hier kann die durch mangelnde Verbrennungswärme der oxydierbaren Begleitelemente (chemische Wärme) fehlende Temperatursteigerung des Metallbades ersetzt werden durch Wärmezufuhr von außen, d. h. durch die im Herdraum erfolgende Gasverbrennung (physikalische Wärme). Dieser Eigenart des Herdfrischprozesses ist es zu verdanken, daß er sich beherrschend eingebürgert hat. Denn die Möglichkeit der Wärmezufuhr aus der Gasverbrennung im SIEMENS-Ofen erlaubt auch das Aufschmelzen und Umschmelzen von weichem (d. h. reinem) Eisen (Alteisen, Eisenschrot), dessen *Schmelzp.* von vornherein sehr hoch liegt. In früherer Zeit, vor der Erfindung der SIEMENS-Regenerativ-Feuerung, konnte solches Alt- oder Abfalleisen nicht in Flußeisen umgewandelt werden, sondern lediglich bei niedriger Temperatur (1200—1250°; Schweißhitze) oberflächlich verschweißt werden (Paketierschweißen).

2. Die Schweißeisen- und Flußeisendarstellung.

Das eben genannte Paketierschweißverfahren gestattete bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen die Wiederverwendung von Alteisen. Mit der Erfindung der Regenerativfeuerung durch SIEMENS gelang es, Ofentemperaturen zu erzielen, die erheblich über dem *Schmelzp.* des reinen Eisens lagen. Diese Erfindung war die Grundlage für die zuerst von MARTIN im SIEMENS-Ofen durchgeführte Flußstahl- und Flußeisendarstellung. Vor SIEMENS wurde mangels einer geeigneten Feuerungsmethode, die genügend hohe Temperaturen lieferte, auch aus dem Roheisen lediglich Schweißeisen, das sog. Frischfeuereisen, später Puddeleisen gewonnen.

Die Schweiß- oder Puddeleisendarstellung ist durch die modernen Verfahren (Herdfrischverfahren mit SIEMENS-Regenerativfeuerung und THOMAS-Windfrischverfahren) fast gänzlich verdrängt worden. Es ist aber von Interesse, den Unterschied der Flußeisen- und Schweißeisendarstellung im Hinblick auf die Stahlqualität zu wissen (GOERENS, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1926**, Nr. 33, 34, 36).

Zur Gewinnung reiner Salze benutzt man in der chemischen Industrie häufig den Vorgang des Auskrystallisierens. Dieses Verfahren beruht auf der Tatsache, daß diejenigen Krystalle, die sich aus einer Lösung ausscheiden, reiner zu sein pflegen als die Lösung, aus der sie sich bilden, die sog. Mutterlauge. Zur Reinigung eines Salzes wird dieses also zunächst in einer Flüssigkeit gelöst und dann zum Auskrystallisieren gebracht, entweder, indem man die Temperatur der Lösung erniedrigt oder das Lösungsmittel allmählich verdampft. Die gebildeten Krystalle werden herausgeschöpft oder abfiltriert und die Mutterlauge in geeigneter Weise weiterverarbeitet. Eine ähnliche Reinigung des Stahles war vor der Erfindung des BESSEMER-Verfahrens die Grundlage sämtlicher Verfahren zur Überführung von Roheisen in Stahl (Holzkohlenfrischfeuerverfahren, Puddelverfahren). Zur Erläuterung dieses Verfahrens sei auf Abb. 178 verwiesen.

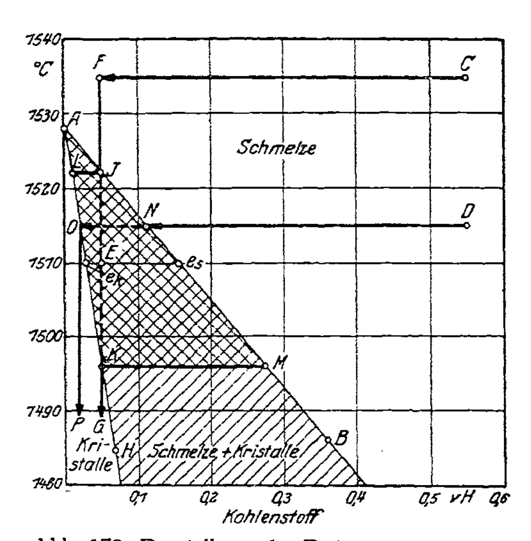


Abb. 178. Darstellung der Erstarrungsvorgänge bei Schweißeisen (*DNOP*) und Stahl (*CFJKG*). Bei ersterem sind die gebildeten Krystalle (*O*) einheitlich, bei letzterem nicht; der Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen *L* und *K*.

C stellt einen Stahl mit 0,55 % C bei der Temperatur von 1535° dar, D entspricht dem gleichen Stahl bei 1515°. Die Linien AB und AH geben Grenztemperaturen an, die das flüssige und feste Gebiet voneinander scheiden. Oberhalb der Linie AB ist das Gebiet der flüssigen Schmelze, unterhalb AH das Gebiet der festen Lösungen (Mischkrystalle). Der dreieckige Raum HAB gibt denjenigen Bereich an, in dem geschmolzenes Metall und Krystalle in mechanischer Mischung nebeneinander bestehen können. Liegt also der darstellende Punkt E im Innern des Dreiecks HAB, so besteht die Legierung aus einem Gemisch von Krystallen, die in einer Schmelze herumschwimmen. Die Krystalle und die Schmelzen haben keineswegs die gleiche Zusammensetzung, sondern die Schmelze enthält immer wesentlich mehr C als die Krystalle. Im Falle des Punktes E enthält die Schmelze $es = 0{,}155$ % C, während die Krystalle $ek = 0{,}03$ % C enthalten.

Der Unterschied zwischen der Schweißstahl- und der Flußstahlerzeugung erklärt sich nun, wie folgt: Beim Flußstahl wird während der gesamten Dauer des Herstellverfahrens die Temperatur so hoch gehalten, daß auch das Enderzeugnis vollkommen flüssig ist. Die darstellende Linie der Metallzusammensetzung während der Herstellung wird angegeben durch die Linie CF. Ist der Punkt F erreicht, hat also der Stahl den Kohlenstoffgehalt von 0,05 % und ist seine Temperatur 1535°, so ist das gesamte Metall flüssig. Es wird dann in Formen gegossen, in denen es sich nach der Linie FG abkühlt. Die Erstarrung selbst erfolgt in der Temperaturspanne JK, also zwischen 1522 und 1496°. Der Erstarrungsvorgang selbst ist recht verwickelt, da sich die Zusammensetzung der erstarrenden Krystalle sowie der noch flüssigen Schmelze während der Abkühlung dauernd ändert und zu Seigerungen Veranlassung gibt. Während zu Beginn der Erstarrung, die bei $J = 1522°$ beginnt, aus der Schmelze mit 0,05 % C Krystalle von der Zusammensetzung L (= 0,01 % C) entstehen, wird im Verlauf der Erstarrung die Schmelze nach und nach kohlenstoffreicher, und zum Schluß bilden sich die Mischkrystalle K (= 0,05 % C) aus dem Rest der Schmelze, die sich bis zu M (0,275 %) angereichert hat.

Unmittelbar nach beendigter Erstarrung bei der Temperatur $K = 1496°$ besteht also der Stahl aus Krystallen wechselnder Zusammensetzung. Allerdings gleicht sich der Kohlenstoffgehalt der Krystalle bereits während der Erstarrung und auch nach dieser einigermaßen aus, aber das vollständige Gleichgewicht wird niemals ganz erreicht werden. Hierzu kommt noch, daß neben dem C auch noch andere Elemente zugegen sind, die sich ähnlich verhalten, insbesondere der P, dessen Ausgleich in den Krystallen noch langsamer vor sich geht als der des C. Diese Unterschiede in der Zusammensetzung der Krystalle bezeichnet man mit dem Namen Krystallseigerung. Diese läßt sich durch ein von OBERHOFFER angegebenes Ätzverfahren auch dann noch nachweisen, wenn der Stahl eine sehr weitgehende Verarbeitung erfahren hat. Auch die lange Erhitzung und starke Durcharbeitung kann die Konzentrationsunterschiede der Krystalle nicht beseitigen.

In ganz anderer Weise verläuft die Schweißstahlerzeugung. Bei dieser bleibt die Temperatur des Metallbades unter der Schmelztemperatur des Enderzeugnisses, so daß während der Entkohlung ein Augenblick eintreten muß, in dem sich aus der flüssigen Masse Krystalle ausscheiden. Dieser Vorgang ist in Abb. 178 durch die Linie $DNOP$ dargestellt. Sobald der C-Gehalt der Schmelze von Punkt D (0,55 % C) zum Punkt N (0,11 % C) gerückt ist, beginnen aus der Schmelze Krystalle von der Zusammensetzung O (0,02 % C) herauszuwachsen. Diese Krystalle vereinigen sich nach und nach, nötigenfalls, wie beim Puddeln, unter Zuhilfenahme mechanischen Druckes (Luppenmachen). Wenn die Temperatur des Metalles bis zum Ende des Frischens unverändert auf der Höhe von 1515° verweilt, haben alle sich ausscheidenden Krystalle dieselbe Zusammensetzung O (0,02 % C). Es ist hiernach zu erwarten, daß die OBERHOFFERsche Ätzung in diesem Falle ein anderes Bild ergeben muß, da die Krystalle gleichmäßig zusammengesetzt sind, im Gegensatz zu dem Falle des Flußstahls. Es entstehen keine Krystallseigerungen.

Auf eine Besonderheit des Schweißstahles muß bei dieser Gelegenheit noch aufmerksam gemacht werden. Da die Krystalle O nicht nur in bezug auf C reiner sind als die Mutterlauge, aus denen sie entstehen, sondern auch bezüglich der übrigen gelösten Fremdkörper, so ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß sie auch wesentlich ärmer an Sauerstoff sein werden. Jedenfalls lehrt die Erfahrung, daß sie so sauerstoffarm sind, daß sie sehr gut schmiedbar und schweißbar sind, ohne daß eine Desoxydation mit ihnen vorgenommen zu werden braucht. Es fällt daher bei allen Schweißstahlprozessen die Desoxydation, eine Hauptquelle der Einschlüsse, weg.

3. Stöchiometrie und Thermochemie der Frischverfahren.

Aus den S. 228 gegebenen Werten gehen die thermochemischen und stöchiometrischen Werte hervor, die die Grundlagen der Bilanzen bilden.

Es ist hiernach ohne weiteres verständlich, daß beim Windfrischen das Gewicht des eingesetzten Roheisens um einen entsprechenden Betrag abnimmt (Stahlausbringen $< 100\%$); benutzt man dagegen zum Frischen Erzsauerstoff, so verläuft der Frischprozeß nach den auf S. 228, Absatz 2 angegebenen Gleichungen: an die Stelle des oxydierten Elementes tritt eine entsprechende Menge Fe ins Eisenbad über; z. B. für 1 Atom oxydiertes Si werden nach $Si + 2\,FeO = 2\,Fe + SiO_2$ 2 Atome Fe in das Eisenbad übergeführt oder, auf Gewicht berechnet, an Stelle von 28 g

oxydiertem Si treten $2 \times 56 = 112$ g Fe ins Metallbad ein. Beim Erzfrischprozeß erhält man also im allgemeinen Zubrand, beim Windfrischprozeß Abbrand.

Der Abbrand errechnet sich auf Grund folgender Zahlenwerte, unter der Annahme, daß als Oxydationsmittel Eisenoxydul (a) bzw. Eisenoxyd (b) dient:

Oxydiertes Element	Eisenmenge in *kg*, welche an die Stelle von je 1 *kg* des oxydierten Elements in das Eisenbad übergeführt wird. *a*	*b*	Oxydiertes Element	Eisenmenge in *kg*, welche an die Stelle von je 1 *kg* des oxydierten Elements in das Eisenbad übergeführt wird. *a*	*b*
Silicium	4,00	2,66	Phosphor	4,51	3,01
Mangan	1,02	0,68	Kohlenstoff	4,66	3,11

Aus vorstehenden Zahlen ist ersichtlich, daß beim Erzfrischen die reduzierte Eisenmenge im allgemeinen größer ist als die Menge der austretenden Bestandteile. Infolgedessen nimmt das Gewicht des Metallbades zu, an die Stelle des Abbrandes tritt ein Zubrand, und das Ausbringen ist höher als 100%. Die Gewichtszunahme des Metallbades beträgt:

Bei der Verbrennung von je 1 *kg*	Oxydationsmittel FeO	Fe_2O_3
Silicium	3,00 *kg*	1,65 *kg*
Mangan	0,02 „	0,32 „
Phosphor	3,51 „	2,01 „
Kohlenstoff	3;66 „	2,11 „

Bei Erzfrischprozessen wird indessen die theoretische Zunahme beim Ausbringen niemals erreicht, weil nicht nur der in den Eisenoxyden enthaltene Sauerstoff, sondern auch der niemals fehlende Sauerstoff der Verbrennungsluft bzw. der Flammengase als Oxydationsmittel dient. Immerhin übersteigt häufig bei derartigen Prozessen das Ausbringen 100% um einige Einheiten.

4. Zur Theorie der Frischprozesse.

Angeregt durch eine Arbeit LE CHATELIERS (*Rev. Metallurgie* **9**, 513) [1912]) hat sich in der Folge eine Reihe von Autoren mit systematischen thermodynamischen Untersuchungen (Affinitätsermittlungen) der Frischreaktionen befaßt (STYRI, *Chem. metallurg. Engin.* **20**, 478 [1919]; STYRI, Iron and Steel Inst. Sept. **1923**; MC CANCE, Iron and Coal Trad. Rev. **1925**, 1002). Einige weitere Autoren sind angegeben in „Steel Making Prozesses“, herausgegeben vom Faraday Soc. u. Iron and Steel Inst. [1925]; vgl. dazu die ausgezeichnete Wiedergabe und Kritik von PIÉRARD, *Rev. Metallurgie* **1926/27**; s. ferner HERTY, *Stahl u. Eisen* **46**, 1597 [1926]; H. SCHENK, Archiv Eisenhüttenwesen **1**, 485 [1927].

Diese Untersuchungen wurden veranlaßt durch das Bestreben, einen genaueren Einblick in den Einfluß von Konzentration und Temperatur auf die Wechselwirkungen der zu frischenden Stahlbestandteile mit den entsprechenden in der Schlacke enthaltenen Oxyden zu bekommen.

Aus der nachstehenden Zusammenstellung der Wärmetönungen geht hervor, daß die Frischreaktionen exotherm sind, mit Ausnahme der C-Frischung.

Windfrischreaktionen:

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2 \quad +191{,}00 \ Kcal/Mol$$
$$2\,Mn + O_2 \rightarrow 2\,MnO \quad +90{,}80 \ „ \ „$$
$$2\,P + \tfrac{5}{2}\,O_2 \rightarrow P_2O_5 \quad +369{,}90 \ „ \ „$$
$$2\,C + O_2 \rightarrow 2\,CO \quad +28{,}88 \ „ \ „$$
$$2\,Fe + O_2 \rightarrow 2\,FeO \quad +65{,}70 \ „ \ „$$

Erzfrischen:

$$Si + 2\,FeO \rightarrow SiO_2 + 2\,Fe + 63{,}025 \ „ \ „$$
$$Mn + FeO \rightarrow MnO + Fe + 25{,}100 \ „ \ „$$
$$2\,P + 5\,FeO \rightarrow P_2O_5 + 5\,Fe + 41{,}400 \ „ \ „$$
$$C + FeO \rightarrow CO + Fe - 34{,}440 \ „ \ „$$

Die umgekehrten Vorgänge der Rückbildung des Metalls (Wiederreduktion der bereits von der Schlacke aufgenommenen Oxyde zu Metall, z. B. Rückphos-

phorung) sind demgemäß endotherm. Da endotherme Vorgänge bei hoher Temperatur verlaufen, dagegen exotherme bei niedriger, so ist zu folgern, daß die Rückbildungsvorgänge (Wiederreduktionen) erst bei hohen Temperaturen umfangreicher vor sich gehen.

Einige Grundsätze, die beim Frischen zu beachten sind, seien kurz hervorgehoben:

1. Die exothermen Reaktionen verlaufen, wie gesagt, bei niedrigen, die endothermen bei höheren Temperaturen.

2. Reaktionen, die unter Bildung einer Gasart verlaufen, werden begünstigt durch Druckverminderung oder Verringerung der Konzentration dieses Gases (Fortspülen, Abpumpen), während umgekehrt Reaktionen, die unter Verbrauch einer Gasart erfolgen, durch Drucksteigerung oder durch Vermehrung der Konzentration dieses Gases begünstigt werden.

3. Die Reihenfolge der Verbrennung der Begleitelemente des Roheisens ist: *Si, Mn, C.* Die Verbrennung des nächstfolgenden Elements kann daher durch Zusatz des vorangehenden abgestoppt werden; z. B. wird Entkohlung arretiert durch Zusatz von *Mn* oder *Si*; *Mn*-Oxydation wird gehemmt durch Zusatz von *Si.*

4. Der Phosphor wird oxydiert: *a)* bei niedrigen Temperaturen, wobei der *C* des Metallbades langsamer abnimmt als der *P*-Gehalt; es geht natürlich der *P*-Frischung bei hohen *C*-Gehalten des Metalls in gewissem Umfange auch eine *C*-Verbrennung parallel, so daß beim Frischen der *Schmelzp.* des Eisens in dem Maße steigt, wie seine *C*-Konzentration sinkt. Um das Metallbad flüssig zu halten und dennoch bei niedriger Temperatur die Entphosphorung durchzuführen, ist es daher außerdem noch erforderlich, den *C*-Gehalt des Roheisens hoch zu halten, was verschiedene Maßnahmen erlauben (Krupp, *D. R. P.* angemeldet).

b) Die Entphosphorung erfolgt erst bei hohen Temperaturen, nachdem der *C* entfernt ist, nachdem also die *P*-Verbrennung durch die endotherme *C*-Verbrennung nicht mehr geschützt ist; die *P*-Verbrennung wird also gestoppt durch Zusatz eines Elements, das auch bei hohen Temperaturen noch leichter verbrennt als *C* (z. B. Zusatz von *Si* oder *Mn* zum Metall). Die durch Zusatz von *Si* erfolgende SiO_2-Bildung bewirkt ferner Ansäuern der Schlacke und damit ebenfalls eine Verminderung der P_2O_5-Aufnahmefähigkeit der Schlacke.

5. Entschweflung des Roheisens durch *MnS*-Bildung tritt im Mischer ein (S. 212). Wird Roheisen in oxydierender Flamme aufgeschmolzen, so erfolgt ebenfalls in gewissem Umfange ein Abrösten des *S* durch Bildung von SO_2-Gas. Im flüssigen Metall wird der *S* von einer oxydfreien basischen Schlacke aufgenommen (Reduktion der Metalloxyde aus der Schlacke durch Zusatz von Reduktionsmitteln zur Schlacke). Die entsprechende Wirkung der Schlacke wird noch gesteigert, wenn man der von Schwermetalloxyden freien Schlacke außerdem noch Metalle großer Affinität zum *S* zusetzt (z. B. *Sr, Mg, Al*).

6. Bei der Frischung im Herd kommen naturgemäß auch die Ofenatmosphäre, besonders die oxydierenden Gasanteile CO_2 und H_2O und die Viscosität der Schlacke zur Geltung. Als Überträger von Sauerstoff aus der Ofenatmosphäre auf das Metall wird vielfach die Schlacke angesehen. Jedoch erscheint es auch durchaus möglich, daß das kochende (gasentwickelnde) Metallbad direkt mit den oxydierenden Ofengasen in Berührung kommt. Wahrscheinlich bestehen beide Wege des Sauerstoffüberganges. Die Abhängigkeit der Frischgeschwindigkeit von der Viscosität der Schlacke äußert sich darin, daß dünnflüssige Schlacken das Frischen begünstigen, dickflüssige Schlacken die Frischung verlangsamen.

Die Frischgeschwindigkeit wird weiterhin gefördert durch das sog. „Kochen“ der Chargen, das eine Folge der *C*-Verbrennung und hierdurch bedingte *CO*-Entwicklung ist; das Kochen hat die Wirkung des Rührens.

7. Über die Kinetik der Frischvorgänge haben LOISY (*Rev. Metallurgie* **23**, 369 [1926]; *Stahl u. Eisen* **47**, 1212 [1927]) und FEILD (*Stahl u. Eisen* **48**, 1341 [1928]) Untersuchungen angestellt. Auch beim Frischen befindet sich das System Metallbad-Schlacke-Ofenatmosphäre nur in den seltensten Fällen im Gleichgewicht, vielmehr ist es fast stets durch die mehr oder weniger willkürliche Änderung einer der Zustandsgrößen Temperatur, Konzentration und Druck gestört. Besonders für einige langsam verlaufende Umsetzungen tritt kaum Gleichgewicht ein. Z. B. ist die Dauer der Charge ausschlaggebend durch die Entkohlungsgeschwindigkeit bedingt. Erfahrungsgemäß veranlaßt Übersteigerung der Frischgeschwindigkeit (z. B. starker Erzzuschlag) eine Verminderung der Stahlgüte infolge von Überfrischung, während eine langsame, lediglich durch die oxydierende Wirkung der Ofenatmosphäre (ohne größere Erzzuschläge) bewirkte Frischung gute Stahlqualitäten ergibt; im letzten Falle handelt es sich um einen langsam verlaufenden Vorgang. Es ist ferner bekannt, daß ein einmal überfrischtes Stahlbad durch Zusatz reichlicher Mengen von Desoxydationsmitteln kaum noch verbessert werden kann; der Fertigstahl verliert nicht mehr die Schädigungen, die ihm durch das Überfrischen widerfahren sind.

Auf der anderen Seite zeigt ein langsam gefrischter Stahl, der im Ofen unter einer steifen Schlackendecke in einer reduzierenden CO-Atmosphäre abgestanden hat, gute Eigenschaften, weil die Frischung dadurch abgestoppt ist und der Stahl ausgaren kann, was man auch ausgasen nennen könnte; d. h. der Sauerstoffgehalt der Schlacke erfährt durch die Ofenatmosphäre keine neue Zufuhr; es geht vielmehr Sauerstoff (Oxydule) aus dem Metall in die Schlacke zurück. Auch die Menge der zuzusetzenden Desoxydationsmittel kann im letzteren Falle niedriger bemessen werden. Auf die Beobachtung der Kinetik der Frischprozesse, der Geschwindigkeiten der Einzelvorgänge und die Schlackenviscosität ist daher das größte Gewicht zu legen.

XI. Desoxydation.

Die vollständige Entfernung der Fremdkörper des Stahls gelingt aus dem Grunde nicht, weil 1. die Desoxydationsreaktionen umkehrbar sind und aus Gründen des Massenwirkungsgesetzes unvollständig verlaufen müssen, 2. die Bindungsfestigkeit letzter Reste fremder Komponenten auch bei Temperatursteigerung in vielen Fällen anwächst (Analogie mit Systemen fest-gasförmig, in denen die Festphase eine flüchtige Komponente enthält). Infolgedessen existieren selbst im überfrischten Stahl neben überschüssigem Sauerstoff noch oxydierbare Stoffe. Obwohl man über den Zustand, in dem sich sowohl Sauerstoff (meist wird die Annahme gemacht, daß der Sauerstoff als FeO im flüssigen Stahl vorliege) als auch die oxydierbaren Fremdkörper im flüssigen Stahle vorfinden, nichts aussagen kann, so ist doch daran zu denken, daß auch bei der verhältnismäßig geringen Konzentration, in der Sauerstoff und Fremdstoff am Ende der Frischperiode im flüssigen Stahl vertreten sind, auch die räumlichen Abstände der reaktionsfähigen Teilchen die vollkommene Umsetzung verhindern.

Die Desoxydation hat den Zweck, den im überfrischten Stahle befindlichen Sauerstoff in eine dem Werkstoff unschädliche Form überzuführen. Zu diesem Zweck setzt man dem fertiggefrischten Stahl solche Desoxydationsmittel zu, die unter seinen Existenzbedingungen größere Affinität zum Sauerstoff haben als das Eisen. Als solche kommen im Grunde genommen alle Stoffe in Frage, die in der Sauerstoff-Affinitätsreihe höhere Werte als FeO zeigen; außerdem sind auch C und Carbide, die, wenn sie mit Sauerstoff oder Oxydulen in Reaktion treten, CO liefern, unter den Existenzbedingungen des flüssigen Stahls als Desoxydationsmittel wirksam. Die Auswahl von Desoxydationsmitteln aus der Oxydskala beschränkt sich jedoch auf nur einige Elemente; denn auch der Umstand, in welcher Form und Verteilung die Desoxydationsprodukte im Fertigstahl vorliegen, ist für die Erzeugung eines einwandfreien Werkstoffs von ausschlaggebender Bedeutung

Zunächst wird der Erstarrungsvorgang einer an Sauerstoff übersättigten Legierung bei Abwesenheit jeglicher fremder Schlackenstoffe zu betrachten sein.

Abb. 179 (OBERHOFFER, *Stahl u. Eisen* **47**, 1521 [1927]) stellt ein nur zum Teil auf experimentellen Befunden beruhendes, im übrigen hypothetisches Diagramm *Fe-O* dar.

Oberhalb der Temperatur *a' bb' c' c* ist alles flüssig. Oberhalb *b c* (∾1510°) bestehen Legierungen mit über *b*% O_2 (∾0,21% O_2) aus zwei flüssigen Phasen, nämlich einer sauerstoffarmen und *Fe*-reichen *bb'* (Metall) und einer O_2-reichen und *Fe*-ärmeren *cc'* (*FeO*-Schlacke; die Konzentration von *c* liegt bei ∾17% O_2).

Bei der Temperatur *a b c* (1510°) zerfällt eine Legierung, deren Sauerstoffkonzentration oberhalb der Temperatur *a b c* zwischen *b* und *c* lag, in δ-Mischkrystalle der Konzentration *a*% O_2 (0,08% O_2) und flüssige Schlacke, bestehend aus *Fe* mit *c*% O_2 (∾21% O_2). Bei weiterer Abkühlung verarmt der sauerstoffhaltige δ-Mischkrystall längs *a k* an Sauerstoff, wodurch die O_2-Konzentration der Schlacke zunimmt (Ast *cl*). Bei etwa 1390° zerfällt der gesättigte δ-Mischkrystall in γ-Mischkrystalle der Konzentration *i* = 0,05% O_2; die flüssige Schlacke enthält dann 20% O_2. Bei der Temperatur *d e g* ist die Schlacke eutektisch erstarrt, und es besteht nun Gleichgewicht zwischen 2 festen Phasen *g* und *d*. Die O_2-Konzentration des γ-Mischkrystalls ändert sich erst wieder beim Übergang vom γ- zum α-Zustand des Eisens; hier erfolgt eine peritektische Reaktion, bei der der α-Eisen-Mischkrystall bis auf 0,02% O_2 verarmt.

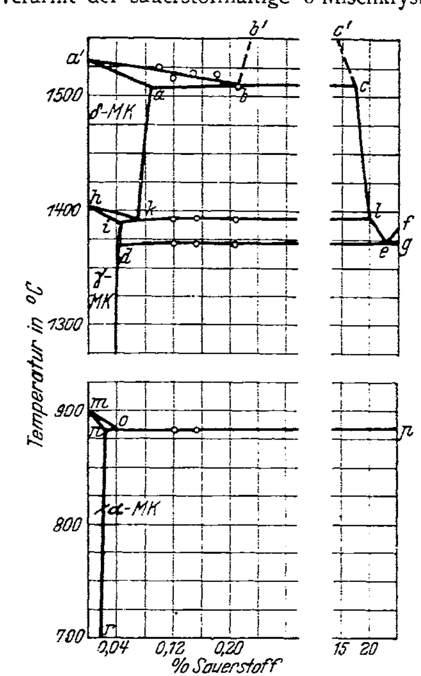


Abb. 179. Diagramm *Fe-O* nach OBERHOFFER.

Legierungen, die im flüssigen Zustande zwischen *a* und *b* liegen, bilden eine flüssige Phase und scheiden primär längs *a'b* (Liquiduslinie) δ-Mischkrystalle der Konzentration

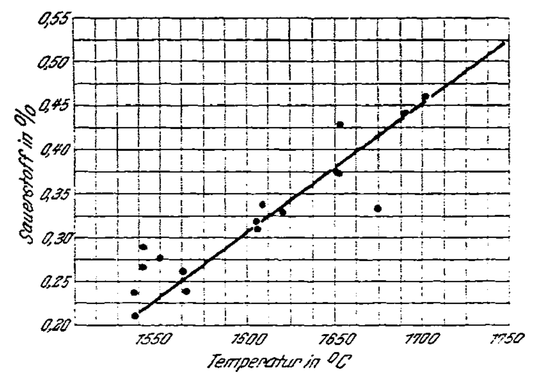


Abb. 180. Löslichkeit von Eisenoxydul in reinem Eisen

a'a aus, die sich mit sinkender Temperatur an Sauerstoff anreichern bis zur Konzentration *a*; bei der Temperatur *a b c* zerfällt die Restschmelze *b* in δ-Mischkrystalle *a* und flüssige Schlacke *c*. Die weiteren Erstarrungsvorgänge verlaufen, wie oben geschildert.

Legierungen zwischen *a'* und *a*% O_2 bilden ebenfalls nur eine flüssige Schmelze, aus der sich gemäß der Liquiduslinie *a'b* die δ-Mischkrystalle der Konzentration *a'a* abscheiden; bei der Temperatur *a b c* ist jedoch die gesamte Schmelze erstarrt zu einem Regulus aus homogenen δ-Mischkrystallen, die erst im tieferen Temperaturgebiet heterogen zerfallen können, sofern ihre Konzentration zwischen 0,04 (*d*) und 0,05 (*k*) bzw. 0,02 (*n*) und 0,04 (*d*) % O_2 liegt.

Aus Abb. 180 (nach HERTY) ersieht man, daß reines oder nahezu reines Eisen im flüssigen Zustande Gehalte von 0,2% bei 1525° bis 0,5% Sauerstoff bis 1750° aufnehmen kann.

Will man die Aufnahme so hoher Sauerstoffgehalte durch die flüssige Stahlschmelze gegen Ende der Frischperiode vermeiden, so hat man dafür zu sorgen, daß die Schlacke wenig freies *FeO* enthält; Mittel: 1. Steigerung des Gehaltes der Schlacke an *CaO* beim basischen, mit SiO_2 bei m sauren Prozeß oder, was auf dasselbe herauskommt, Zusatz von *Si* oder *Mn* zum Stahl im Ofen; diese Manipulation nennt man Ofendesoxydation. Zusatz von Schlackenstoff (*CaO* bzw. SiO_2) und gleichzeitiger Zusatz von *Si* bzw. *Mn* zum Metallbade unterstützen die Ofendesoxydation. 2. Zusatz von Metallen zur Schlacke, die die in ihr enthaltenen Schwermetalloxyde reduzieren; hierdurch wird die Schlacke (weiße Schlacke) aufnahmefähiger für

das im Metallbade gelöste *FeO*. 3. Aufrechthalten einer reduzierenden Ofenatmosphäre, in der die Bildung von frischfähigen Oxyden in der Schlacke beschränkt ist. 4. Abstehenlassen des Stahls in reduzierender Ofenatmosphäre zwecks Überführung der Desoxydationsprodukte (Schlackeneinschlüsse) in die Schlacke. 5. Abschluß des Metallbades gegen die Ofengase durch Verdicken (Absteifen) der Schlacke.

Wenn es durch solche Maßnahmen auch gelingt, den im flüssigen Stahl gelösten Sauerstoff einigermaßen herabzusetzen, so genügen sie wegen der Unvollständigkeit des Verlaufs der Desoxydationsreaktionen allein noch nicht, um ein sauerstofffreies Produkt zu erzielen. Eine weiße Schlacke herzustellen, ist kostspielig und ihre Wirkung nicht immer sicher, da die Abscheidung des im Stahl gelösten Sauerstoffs eine längere Zeit erfordert.

Ein durch Ofendesoxydation weitgehend desoxydierter Stahl findet nachträglich beim Abstich und beim Vergießen erneut Gelegenheit zur Aufnahme von Sauerstoff aus der Luftatmosphäre. Aus diesem Grunde verfährt man bei der Desoxydation im allgemeinen so, daß man dem Stahl im Ofen und darauf nochmals in der Gießpfanne während des „Abstichs" Desoxydationsmittel in solcher Menge zusetzt, daß sie genügen, um im Ofen den im Stahl gelösten Sauerstoff zu binden und in die Schlacke zu überführen, und daß sie weiterhin genügen, um die nachträgliche Aufnahme von Luftsauerstoff durch das flüssige Eisen beim Abstich und beim Vergießen zu verhindern. Der Zusatz der Desoxydationsmittel ist gemäß der mit steigender Temperatur wachsenden Aufnahmefähigkeit des Eisens für Sauerstoff zu steigern, je heißer die Schmelzung ist.

Daher erfordert eine zweckmäßige Desoxydation 1. vollständige Mischung (Legierung) der Desoxydationsmittel, 2. eine weitgehende Unlöslichkeit der Desoxydationsprodukte im flüssigen Stahl. Aus diesem Grunde scheiden von vornherein solche Desoxydationsmittel aus, deren Mischbarkeit mit flüssigem Eisen sehr gering ist. Bei Verwendung solcher Desoxydationsmittel, die sich zwar im Stahle vollständig lösen können, wird man trotzdem dann nur eine ungleichmäßige Desoxydation erzielen, wenn die Vermischung des Desoxydationsmittels mit dem Stahl uneinheitlich ist, wie es häufig vorkommt bei Verwendung reiner grobstückiger kalter Metalle als Desoxydationsmittel. Die Anwendung reiner oder hochkonzentrierter Metalle verbietet sich unter Umständen noch deshalb, weil an denjenigen Stellen des flüssigen Stahles, an denen hohe Konzentration des Desoxydationsmittels herrscht, die aus dem Stahle ausgeschiedenen Desoxydationsprodukte in größeren zusammenhängenden Gebilden auftreten, die, wenn sie nicht in die Schlacke aufsteigen, im Fertigstahl die unerwünschten groben Schlackeneinschlüsse, Fasern oder Holzschiefer, ergeben, welche die Ursache von Materialtrennungen sind.

Dagegen wird ein im Stahle gleichmäßig verteiltes Desoxydationsmittel auch einen gleichmäßig desoxydierten Stahl ergeben, und die ausgeschiedenen Desoxydationsprodukte werden, wenn sie im Werkstoff verbleiben, gleichmäßiger und feiner verteilt sein — wobei sämtliche Zerteilungsgrade von submikroskopischen bis zu makroskopischen Gebilden auftreten können — und daher nur kleine, wenig störende Trennungen im Fertigmaterial verursachen.

Ein erwünschtes Ziel der Desoxydation ist die Absonderung und der Übertritt der Desoxydationsprodukte als oder in eine auf dem Stahl schwimmende Schlacke. Eine solche Ausscheidung wird leicht erzielt bei Desoxydationsprodukten, die sich als leichtflüssige, grobe, tropfenförmige Komplexe abscheiden. Diese flüssigen, spezifisch leichten, groben Schlackentropfen steigen im Stahl leichter auf als kleine Tropfen oder gar krystalline größere oder kleinere Abscheidungsprodukte. Das Aufsteigen der Desoxydationsprodukte muß dann aber beendet sein, bevor der Stahl erstarrt ist, sonst bleiben sie als Einschlüsse im Metall zurück. Besonders die festen Desoxydationsprodukte steigen außerordentlich schwer in die Schlacke auf, weil sie vom Stahl benetzt sind (Wirkung der Oberflächenspannung) und oft eine große

Oberfläche bilden (mangelndes Koagulationsvermögen der Krystalle — Schlackenhäute).

Die Auswahl der anzuwendenden Desoxydationsmittel richtet sich daher nicht nur nach dem *spez. Gew.* der Desoxydationsprodukte, sondern auch nach dem Aggregatzustande, in dem sie sich bei der Temperatur des flüssigen Stahls ausscheiden, und nach ihrer Koagulationsfähigkeit. Aus diesem Grunde wählt man häufig binäre oder ternäre Legierungen als desoxydierende Zusätze, in denen die einzelnen Metalle in solchen Mengen vertreten sind, daß bei der Desoxydation ein leichtschmelzendes Oxydgemisch (Eutektikum) resultiert.

Natürlich sind für die Wahl solcher komplexer Desoxydationsmittel auch noch die Affinität der Legierungselemente und ihr Verdampfungspunkt zu berücksichtigen. Würde man z. B. eine Legierung, die aus einem Metall großer und einem Metall geringer Sauerstoffaffinität besteht, als Desoxydationsmittel verwenden, so würde das Metall hoher Sauerstoffaffinität sofort die Hauptmenge des im Stahl gelösten Sauerstoffes binden, und das Metall geringer Stauerstoffaffinität würde die geringen Spuren des übriggebliebenen gelösten Sauerstoffes nicht mehr entfernen können, vielmehr lediglich als metallisches Legierungselement wirken. Aus diesem Grunde hat man bei komplexen Desoxydationsmitteln zu beachten, daß man Metalle auswählt, die 1. bei der Temperatur des Stahles nicht verdampfen, 2. deren Verwandtschaft zum Sauerstoff ungefähr gleich groß ist, 3. die sich mit dem Stahl vollständig legieren, und 4. die möglichst flüssige koagulationsfähige Desoxydationsprodukte bilden.

Die Wirkung eines Desoxydationsmittels ist umso vollständiger, je mehr kleinste Teilchen des gelösten Desoxydationsmittels mit dem im Stahl gelösten Sauerstoff in Berührung kommen. Diese Berührung wird wiederum umfangreicher und vollständiger sein, wenn der Stahl so viel Desoxydationsmittel enthält, daß nach vollständiger Desoxydation noch ein gewisser Überschuß an Desoxydationsmittel im Stahl als Legierungsmetall übrig bleibt.

Das Legieren des flüssigen Stahles mit einem Metall gibt nicht ohne weiteres eine vollständig homogene Flüssigkeit, wenn sie auch äußerlich diesen Eindruck erweckt. Die Ursachen dieser Erscheinung sind der Beobachtung schwer zugänglich, — man könnte z. B. daran denken, daß die Homogenisierung der flüssigen Komponenten dadurch gehemmt wird, daß sich Oxydfilme bilden, welche die Diffusion stören. Die in ihren Eigenschaften besten und homogensten Legierungen erhält man immer, wenn ihre Komponenten zusammen und gleichzeitig aus ihren Oxydgemischen reduziert werden, offenbar deshalb, weil die in feinverteilter Form bei niedrigen Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes erzeugten metallischen Komponenten ineinander diffundieren können, ohne daß der Diffusionsvorgang durch oxydische Zwischenschichten gestört ist.

Man hat gefunden, daß eine einigermaßen vollständige Desoxydation durch *Mn* erst erreicht wird, wenn der Stahl 0,8—1% *Mn* enthält. Für *Si* liegen die Werte bei 0,4—0,6% *Si*. Daß *Mn* und *Si* bei niedrigen Gehalten im Fertigstahl noch keine vollständige Desoxydation bewirken, beruht auf dem Umstande, daß geringe Mengen einer Substanz, in einer anderen gelöst, stets eine sehr hohe Bindungs- oder Lösungsfestigkeit aufweisen.

Von diesem Gesichtspunkte soll auch kurz auf die Desoxydation durch Kohlenstoff oder lösliche Carbide eingegangen werden. Bei der Besprechung des Puddelprozesses im Vergleich mit anderen Frischprozessen (Abb. 178) ergab sich, daß infolge der Abscheidung der γ-Mischkrystalle *O* aus einer etwa 0,12% *C* haltigen Schmelze der ausgeschiedene Mischkrystall sauerstofffrei ist, weil Sauerstoff bei dieser *C*-Konzentration im Stahl nicht mehr beständig ist.

Man hat vielfach den Gedanken ausgesprochen, daß man eine restlose Desoxydation des Stahles dadurch bewirken könnte, daß man den Stahl nach sukzessivem Zusatz von Eisencarbid (reines, schwedisches Roheisen) von dem gebildeten

flüchtigen Desoxydationsprodukt CO durch Absaugen vollständig befreit, ohne den Stahl erheblich aufkohlen zu müssen. Obwohl die Abscheidung des O aus dem Stahle in Form einer solchen gasförmigen Verbindung für die Reinheit des Stahles infolge des Fehlens von „Schlackeneinschlüssen" außerordentlich zu begrüßen wäre, dürften die Aussichten auf ein Kohlenstoff-(Carbid-)Vakuum-Desoxydationsverfahren aus den oben dargelegten Gesichtspunkten, wenigstens für niedrig gekohlten Stahl, kaum zum gewünschten Erfolge führen (Haftfestigkeit der reagierenden Komponenten C und O im Stahl, große räumliche Trennung der reagierenden Stoffe C und O infolge der geringen Konzentration).

Als Desoxydationsmittel dienen Mangan, Silicium und Aluminium, u. zw. in verschiedenen Formen.

Das Mangan gelangt in Form von Ferromangan zur Anwendung. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: $FeO + Mn \rightarrow MnO + Fe$.

Das im Eisenbad unlösliche Manganoxydul steigt an die Oberfläche des Metallbades und vereinigt sich mit der dort vorhandenen Schlacke. Wie aus den auf S. 247 angegebenen Analysen von Ferromangan hervorgeht, enthält dieses stets etwa 6,6% Kohlenstoff. Dieser entspricht ziemlich genau dem Carbid $(Mn, Fe)_3C$, so daß also in Wirklichkeit Manganeisencarbid als Desoxydationsmittel dient. Unter Berücksichtigung dieses Kohlenstoffgehalts müßte demnach die Desoxydationsgleichung etwa, wie folgt, lauten: $4\,FeO + Mn_3C \rightarrow 3\,MnO + CO + 4\,Fe$.

In der Tat beobachtet man stets, daß bei der Desoxydation Kohlenoxyd gebildet wird; GOERENS (Mitt. eis. Aachen **4**, 107) hat an zahlreichen Beispielen den Nachweis geführt, daß nach der Desoxydation das Eisen gasreicher ist als vorher.

Das Silicium wird meist in Form von Ferrosilicium angewendet. Die Reaktionsgleichung lautet: $2\,FeO + Si = SiO_2 + 2\,Fe$.

Die gebildete Kieselsäure hat im Gegensatz zum Manganoxydul den Fehler, daß sie nur sehr langsam in dem Metallbade aufsteigt und zum großen Teil, etwa wie das „Kieselsäureskelett" bei der Phosphorsalzperle, in dem erstarrten Eisen fein verteilt zurückbleibt. Diese Unterbrechungen des metallischen Zusammenhangs vermindern die Schmiedbarkeit des Metalls in hohem Maße und erzeugen den als Faulbruch bekannten Fehler. Die alleinige Anwendung von Ferrosilicium wird sich also in allen den Fällen nicht empfehlen, in denen das Metall nach dem Zusatz von Ferrosilicium nicht hinreichend Zeit hat, um die Kieselsäure absetzen zu lassen.

Die Bildung von Faulbruch durch Desoxydation mit Ferrosilicium läßt sich verhüten, wenn gleichzeitig Ferromangan zur Anwendung gelangt. Wählt man das Verhältnis dieser beiden Desoxydationsmittel so, daß Manganmonosilicat, $2\,MnO, SiO_2$, gebildet wird, so stellen diese Desoxydationsprodukte eine leicht schmelzbare Schlacke dar, die in Form von Tröpfchen leicht an die Oberfläche des Metallbades steigt. Zur leichteren Durchführung dieser Reaktion stellt man besondere Legierungen her, die gleichzeitig Mangan und Silicium enthalten, entweder im Hochofen als Silicospiegel oder im elektrischen Ofen.

Das Aluminium wird fast nur als reines Metall benutzt. Es hat infolge seines außerordentlich starken Vereinigungsbestrebens zum Sauerstoff die Eigenschaft, die Kohlenoxydbildung hintanzuhalten. Es wird daher während des Gießens in kleinen Stückchen zugesetzt, um Stahl, der infolge Gasentwicklung unruhig ist, zu beruhigen.

Der Einfluß des C auf die Desoxydation. „Ruhiger" und „unruhiger" Stahl.

Je nach dem gewünschten C-Gehalt der Schmelzungen werden sie mehr oder weniger gefrischt. Normales weiches Flußeisen enthält noch 0,05—0,10% C. Gleichzeitig ist aber bei diesen und sogar bei höheren C-Gehalten noch Sauerstoff im Stahl beständig. Ist man sich wissenschaftlich schon über die im Stahl vorhandene Form des Sauerstoffes (atomar gelöst oder als FeO gelöst) noch unklar, so bestehen ebenfalls ver-

schiedene Ansichten über das Nebeneinanderbestehen von C und O. Jedenfalls ist Stahl, der nicht oder nicht genügend desoxydiert ist, „unruhig“, d. h. er gibt beim Erstarren Gas ab, das im wesentlichen aus CO und H_2 und N_2 besteht (CO_2 ist wahrscheinlich als Produkt sekundärer Reaktion von CO mit Luftsauerstoff anzusehen, s. KLINGER, Krupp. Monatsh. **6**, 11 [1925]). Nach der einen Ansicht (der Absorptionstheorie) wird angenommen, daß für diese Gasarten ein mit steigender Temperatur wachsendes Lösungsvermögen im Stahl besteht, daß also die Gasarten als solche im Stahle gelöst sind und sich beim Unterschreiten einer bestimmten Temperatur entsprechend der Abnahme der Löslichkeit ausscheiden. Nach der anderen Ansicht (der Reaktionstheorie) ist CO nicht ohne weiteres als im Stahl vorhandenes Gas anzusehen, sondern es ist das Produkt von Reduktionsreaktionen, die sich bei sinkender Temperatur vollziehen:

$$FeO + C \rightarrow Fe + CO; \quad MnO + C \rightarrow Mn + CO.$$

Das Unruhigwerden des Stahles besteht so lange, wie noch leichtreduzierbare Oxydule anwesend sind. Mangan als Desoxydationsmittel kann aus dem Grunde nicht als ein vollständiges Beruhigungsmittel wirken, weil das gebildete MnO auf den C unter CO-Bildung einwirkt nach:

$$FeO + Mn \rightarrow MnO + Fe; \quad MnO + C \rightarrow Mn + CO.$$

Fernerhin reduziert auch der C-Gehalt des als Desoxydationsmittel zugesetzten Ferromangans (6–8% C) die im Stahl anwesenden Oxydule unter CO-Bildung. Wahrscheinlich wird sowohl die Reaktions- als auch die Absorptionstheorie zum Teil richtig sein; man kann sich nämlich vorstellen, daß im flüssigen Stahl zwischen gelöstem O, gelöstem C und gelöstem CO Gleichgewicht besteht.

Als Beruhigungsmittel können nur solche Metalle benutzt werden, deren Oxyde bei den Temperaturen des flüssigen Stahles sehr schwer reduzierbar sind, z. B. Si und Al (vgl. KLINGER, *Stahl u. Eisen* **46**, 1250, 1354 [1929]). Die beruhigende Wirkung von Si und Al besteht nicht darin, daß sie die Lösungsfähigkeit des Stahles für Gase steigern, sondern vielmehr darin, daß sie das durch Reaktion gebildete CO zersetzen oder seine Entstehung verhindern. Wasserstoff und Stickstoff scheinen im flüssigen Stahl atomar gelöst vorzuliegen und im unruhigen Stahle kaum Reaktionsprodukte zu sein. Diese Gasarten stammen aus der Ofenatmosphäre. Im erkalteten Stahl bildet der Stickstoff wahrscheinlich in Form von Eisennitrid eine feste Lösung mit Eisen.

Die Ursache der Blasenbildung im unruhigen Stahle ist vor allem das CO, das als Reaktionsprodukt zwischen dem gelösten C und den ebenfalls gelösten Sauerstoffverbindungen des Stahles beim Erstarren entsteht. Wasserstoff und Stickstoff werden von dem austretenden CO mitgerissen (s. u.). Die Tatsache, daß Gasblasen im erstarrten Stahle gewöhnlich mit H_2 und N_2 gefüllt sind, beruht darauf, daß beim Erkalten des Stahles CO zerfällt und mit den Wänden der Gasblase oxydierend und zementierend reagiert ($4Fe + CO \rightarrow Fe_3C + FeO$). Durch die hierdurch bedingte Druckerniedrigung diffundieren H_2 und N_2 aus dem benachbarten Metall, in dem sie gelöst sind, in die Blase.

Die Entgasung des sog. „unruhigen“ Stahls, d. h. des Stahles, der nicht mit Si oder Al desoxydiert ist, geht etwa in folgender Weise vor sich: Der Stahl gibt beim Eingießen in die Formen zunächst verhältnismäßig wenig Gas ab. Erst wenn er eine Zeitlang in der Form gestanden hat, die zur Bildung der ersten Erstarrungskrusten an den abkühlenden Block-Oberflächen genügt, „kocht“ der Stahl in den Formen stärker, d. h. die Gasabgabe wird intensiver. Am Erstarrungspunkte des Stahls nimmt nämlich sein Lösungsvermögen für Gase sprunghaft ab. Außerdem wandern während der vom Rande einsetzenden Erstarrung die Verunreinigungen des Stahls in den inneren noch flüssigen Teil des Blockes (Mutterlauge), während die bereits erstarrten Randkrusten des Stahlblockes aus verhältnismäßig reinem Stahl bestehen (s. Abb. 178, Schweißeisen). Infolgedessen nehmen in der flüssigen Mutter-

lauge außer den Konzentrationen von P und S auch diejenigen von O_2 (FeO, MnO) und von C zu. Daher wird zwischen reichlich vorhandenem O_2 und C im flüssigen Teil des Blockes eine umfangreichere CO-Bildung einsetzen, die stärkeres Aufwallen des Stahls veranlaßt, sobald der Gasdruck so hoch gestiegen ist, daß er die Summe von atmosphärischem Druck und ferrostatischem Druck des überstehenden flüssigen Stahls überwinden kann. Im „unruhigen" Stahl entstehen keine oder nur kleine Lunker, dafür aber Gasblasen, die häufig mit Mutterlauge erfüllt sind (Gasblasenseigerungen). Unruhiger Stahl zeigt beim Behandeln mit dem OBERHOFFERschen Primärätzmittel eine dunkle Seigerungszone in dem der Blockmitte entsprechenden Gebiet, die von den Verunreinigungen (P, S, O) herrührt (Blockseigerungen) (OBERHOFFER und Mitarbeiter, Archiv Eisenhüttenwesen **1**, 57 [1927]). Beim Verwalzen schweißen die hohlen Gasblasen zusammen, sofern ihre Wände nicht durch das Eindringen der Außenluft oxydiert sind.

„Ruhiger" Stahl, d. h. Stahl, der mit *Si* oder *Al* desoxydiert worden ist und bei dem deshalb die Erstarrung in der Blockform ohne Bewegung des flüssigen Metalls erfolgt, zeigt keine Gasblasenhohlräume, keine Gasblasenseigerungen und nach Ätzung mit Primärätzmitteln keine ausgesprochenen Seigerungszonen; er enthält aber, im Gegensatz zum „unruhigen" Guß, einen Lunkerhohlraum, der durch die Schwindung des Metalls beim Erstarren entsteht (Näheres s. WENDT, Krupp. Monatsh. **1922**, 30.)

Beim „ruhig" erstarrenden Stahl bleibt die mit den Krystallen in Berührung befindliche Mutterlauge dauernd an Ort und Stelle, steht daher mit den zuerst abgeschiedenen Krystallen im Gleichgewicht und kann ihre Konzentration mit diesen ausgleichen. Die im ruhigen Stahl auftretenden Entmischungen und Blockseigerungen treten daher nicht so schroff auf wie beim unruhigen Stahl. Man kann sagen, der ruhige Stahlblock entspricht in allen seinen Teilen eher der mittleren durchschnittlichen Zusammensetzung des Stahls, während der unruhige Stahlblock eine sehr reine Randzone und eine stark verunreinigte Mittelzone aufweist.

Da im ruhig erstarrenden Stahlblock der Lunker sich in dem zuletzt flüssigen Teil (Blockkopf) ausbildet, bringt man an dieser Stelle der Form (Kopf) einen sog. Massekopf an, der aus einem Material geringer Wärmeleitfähigkeit besteht, und der deshalb den Stahl längere Zeit im Kopf flüssig hält. Der gefüllte Massekopf bildet dann ein Reservoir, aus dem während der Erstarrung des Gußblocks so lange flüssiges Metall zufließen kann, bis der Lunkerhohlraum ausgefüllt ist. Der nach völliger Erstarrung des Blocks im Massekopf gebildete hohle „verlorene Kopf" wird später abgeschnitten und verworfen. Bei unruhigem Stahl ist die Verwendung eines Massekopfes auf der Form nicht erforderlich.

XII. Hochofenanlagen und Erzeugnisse.

1. Hochofen.

Die Volumänderungen, welchen die Massen auf ihrem Wege durch den Hochofen ausgesetzt sind, geben Veranlassung zu einer eigenartigen Ausbildung der Ofenform, des sog. Ofenprofils. Die frisch aufgegichtete Beschickung (Erz+Zuschläge+Koks) dehnt sich infolge der Erwärmung aus, bis infolge der beginnenden Sinterung ein Zusammenschrumpfen eintritt. Dieser Veränderung entsprechend ist der Ofen (Abb. 181) zunächst nach unten erweitert, um sich dann wieder zu verjüngen. Auf diese Weise entstehen zwei mit ihren größeren Flächen zusammengefügte abgestumpfte Kegel, von denen der obere Schacht, der untere Rast genannt wird. Die obere Öffnung des Schachtes heißt Gicht, die Berührungsebene der beiden Ofenteile Kohlensack. An die Rast schließt sich ein zylindrischer Teil, das Gestell, an, das unmittelbar unter der Rast mit Öffnungen für die Einführung des Gebläsewindes versehen ist. Diese Öffnungen liegen in der Formenebene, und vorgewärmter Wind tritt aus einer Heißwindleitung durch gekühlte Windformen

in die Beschickung ein. In dem unteren Teil des Gestells sammeln sich die flüssigen Erzeugnisse des Hochofenbetriebs; das Roheisen wird in Abständen von 4—6 Stunden durch Öffnen des Eisenstichs abgezogen, während die spezifisch leichtere Schlacke in dem Maße, wie sie sich bildet, durch eine oder mehrere wassergekühlte Schlackenformen, die in geeigneter Höhe über dem Stichloch eingebaut sind, abfließen kann.

Auch für eine gleichmäßige Gasbewegung ist das Profil des Ofens zweckentsprechend. Vor den Windformen tritt durch die Verbrennung des Kokses eine starke Erwärmung und Ausdehnung der Gase ein, der durch die Erweiterung der Rast nach oben Rechnung getragen ist. Auf ihrem weiteren Wege geben die Gase ihre Wärme an die Beschickung (Möller + Brennstoff) ab, und der dadurch bewirkten Volumverminderung entsprechend ist der Schacht nach oben zusammengezogen.

Berechnungen des Hochofenprofils sind versucht worden, haben aber ein praktisches Ergebnis nicht erzielt. Die gebräuchlichen Profile haben sich aus den Erfahrungen der Praxis heraus entwickelt, und die Veränderungen der Ofenform, die beim Entleeren eines Ofens nach mehrjähriger Betriebszeit beobachtet werden, geben wertvolle Anhaltspunkte für den Neubau.

Von Wichtigkeit für die Bemessung des Ofens ist die Eigenart des Erzes. Neigt der Möller zum Hängen durch Bildung von Gewölben, so wählt man einen kleinen Schachtwinkel α (Abb. 181), so daß sich der Schacht nach unten stark erweitert; hierdurch werden Ansätze vermieden. Harte und stückige Erze und Kokssorten können in größeren Öfen verarbeitet werden als mulmige oder staubförmige Erze und Koks von geringer Festigkeit. Eine Erhöhung des Ofens über ein gewisses Maß hinaus ist zwecklos, weil eine bessere Ausnutzung und höhere Erzeugung theoretisch unmöglich ist.

Da die zwischen den einzelnen Maßen des Hochofenschachtes bestehenden Beziehungen abhängig sind von der Art des zu verhüttenden Erzes und des Brennstoffes, so sind sie verschieden, je nach dem Standort des Ofens. Die Gesamthöhe (von Bodenstein bis Gicht) geht bis über 30 *m*, die Kohlensackweite bis 7,5 *m*.

Abb. 181. Hochofenprofil.

Auf Grund eingehender Versuche und nach vorteilhaften Erfahrungen ist man im letzten Jahrzehnt, zuerst in Amerika, dazu übergegangen, bei neuen Hochofenanlagen das Gestell zu erweitern und die Rast steiler anzulegen (Rastwinkel bis 80°). Mit der Gestellweite geht man bis 6,5 *m*. Die veränderte Grundform des Hochofens hat sich gut bewährt und zu erhöhter Erzeugung, bei großen Öfen bis über 700 *t* täglich, geführt. Das weite Gestell hat auch den Vorteil, daß es eine größere Menge flüssigen Eisens faßt und daß die Zahl der Abstiche verringert werden kann.

Ältere Öfen waren oben offen; Koks, Erz und Kalkstein wurden von Hand eingeworfen, und die Gichtgase entwichen ungenutzt ins Freie. Heute sind fast alle Öfen mit Gichtverschlüssen versehen, die dem doppelten Zweck dienen, den Möller gleichmäßig zu verteilen und die brennbaren Gichtgase zur weiteren Verwendung abzuführen.

Als Baustoffe für die Herstellung von Öfen dienen im wesentlichen feuerfeste Schamottesteine. Flüssigen Massen gegenüber haben sich Kohlenstoffsteine bestens bewährt, die aus Kokspulver und Teer als Bindemittel geformt und unter Luftabschluß gebrannt werden. Für die Bewertung der Steine ist außer ihrer Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung hoher Temperatur noch die Erwägung maßgebend, daß durch die Reibung der niedergehenden Rohstoffe eine starke mechanische

Abnutzung eintritt. Der Stein wird umso leichter zerstört, je grobkörniger und poröser er ist; es ist deshalb zweckmäßig, an denjenigen Stellen, wo solche Reibwirkungen auftreten, also im Schacht und in der Rast, dichtere Steine mit glatter Oberfläche anzuwenden, und dieser Forderung wird durch einen größeren Gehalt an Flußmitteln, Eisenoxyden, Alkalien u. s. w. Rechnung getragen.

Besondere Sorgfalt ist der Ausbildung der Ofensohle, des Bodensteins, zu widmen, der ständig von flüssigem Metall bedeckt ist. Bei der unvermeidlichen Abnutzung besteht die Gefahr, daß der Steinverband sich lockert und Steine infolge ihres wesentlich geringeren *spez. Gew.* in dem Eisenbade emporsteigen. Um dieser Zerstörung entgegenzuwirken, ist der Bodenstein als umgekehrtes, meist scheitrechtes Gewölbe aus 3–4 Schichten von etwa 500 *mm* ausgebildet, dessen Steine auch bei stärkeren Anfressungen durch den Gewölbedruck im Verband gehalten werden.

Die Windformen, von denen eine auf das laufende Meter des Gestellumfangs zu entfallen pflegt, liegen etwa in der Trennungsebene zwischen Rast und Gestell und werden möglichst gleichmäßig auf den Querschnitt verteilt. Sie werden als Hohlkörper aus Bronze oder Kupfer gegossen oder geschmiedet und ausgiebig mit Wasser gekühlt. Die Form liegt in einem ebenfalls gekühlten, ähnlich ausgebildeten Kühlkasten, der in einem gußeisernen Rahmen fest in das Mauerwerk eingebaut ist. Die Verbindung der Heißwindleitung mit den einzelnen Windformen vermitteln die Düsenstöcke, knieförmige Rohre, die aus verschiedenen, gelenkartig miteinander verbundenen Teilen bestehen. Sämtliche Rohrstücke sind entweder mit feuerfester Masse ausgekleidet, oder sie bestehen aus zwei konzentrischen Rohren, bei denen das äußere gußeiserne von dem inneren schmiedeeisernen durch einen mit Asbest ausgefüllten Zwischenraum getrennt ist. Die Heißwindleitung ist ringförmig um den Schacht herumgelegt und speist sämtliche Windformen mit dem heißen Wind, der in noch zu besprechender Weise vorgewärmt wird. Soll eine schadhafte Form ersetzt werden, so löst man einfache Bügelverschlüsse mit Keilverbindungen, so daß der Düsenstock auf die Seite geschwenkt werden kann und die Form zum Auswechseln frei liegt.

Da auch in die Rast und den Schacht vielfach Kühlkästen zur Schonung des Mauerwerks eingebaut werden, so ist der Bedarf eines Hochofens an Kühlwasser erheblich und beträgt bei größeren Öfen bis 6 m^3 und mehr in der Minute.

Rast und Gestell werden unabhängig von dem Schacht ausgeführt, sind also einer Belastung durch das Schachtmauerwerk nicht ausgesetzt. Ausbesserungsarbeiten am unteren Ofen können ausgeführt werden, ohne daß das Schachtmauerwerk in Mitleidenschaft gezogen wird. Der Schacht ruht auf einem eisernen Tragring, der meist von schmiedeeisernen Säulen getragen wird. An dem Tragring kann auch das durch einen Blechpanzer gefaßte Rastmauerwerk aufgehängt werden, so daß das Gestell vollkommen entlastet ist. Je 2 Steinlagen des Schachtes sind durch umgelegte Eisenbänder armiert, die durch Schrauben angezogen und bei der Inbetriebsetzung des Ofens der zunehmenden Erwärmung und Ausdehnung der Steine entsprechend nachgelassen werden. Auch können Unterlagsplatten aus Blei benutzt werden, die beim Anziehen der Bänder zusammengepreßt und zerdrückt werden. Den oberen Abschluß des Ofens bildet der Gichtverschluß, der ohne jede Belastung des Schachtes auf der Gichtbühne und besonderen, bis zur Hüttensohle durchgeführten Säulen ruht.

Durch Diagonalverstrebungen miteinander verbunden, bilden diese Säulen das Hochofengerüst, das, mit Bühnen in verschiedener Höhe versehen, Zutritt zu allen Teilen des Ofens gestattet. Tragsäulen für den Schacht und Gerüstsäulen für Gichtverschluß und Gichtbühne sind entweder getrennt ausgeführt oder in einer Konstruktion vereinigt.

Die aus dem Ofen entweichenden Gase ließ man bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts ungenutzt ins Freie entweichen. Den Bemühungen Faber du Faurs

aus Wasseralfingen in den Dreißigerjahren des 19. Jahrhunderts ist es vor allem zu danken, daß die Verwertung dieser Gichtgase zur Vorwärmung des Gebläsewindes und zu anderen Zwecken praktische Gestalt angenommen hat. Heute ist das Gichtgas ein unentbehrlicher und wertvoller Heizstoff, und durch doppelte Gichtverschlüsse wird jeglicher Gasverlust vermieden. Außerdem hat der Gichtverschluß die wichtige Aufgabe, die Beschickung gleichmäßig und mit möglichst geringen Sturzhöhen in den Ofen zu befördern. Koks ist empfindlich gegen Stoß und Reibung, und der bei zu häufigem Stürzen des Kokses sich ergebende feine Koksabrieb kann zu Störungen des Ofengangs führen. Daß die Arbeiten auf der Gicht unter weitgehender Benutzung maschineller Einrichtungen und Ausschaltung der Handarbeit erfolgen sollen, ist umso verständlicher, wenn man bedenkt, daß ein neuzeitlicher Hochofen in 24^h bis $3000\,t$ Erz, Koks und Zuschläge verarbeitet.

Unter den Verschlußelementen sind vor allem 2 Konstruktionen zu nennen, die in den verschiedensten Zusammensetzungen benutzt werden. Der PARRY-Trichter (Abb. 182) ist ein Kegel *K*, der durch einen Waagebalken mit Belastungsgewicht gegen den konisch nach unten zulaufenden Behälter *B* für den Möller angedrückt wird. Durch Senken des Kegels wird ein ringförmiger Spalt frei, durch den die Beschickung in den Ofen gleitet.

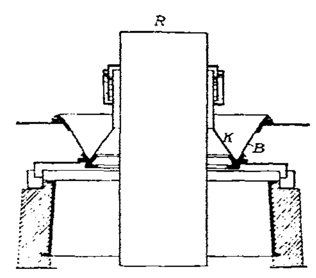


Abb. 182. PARRY-Trichter.

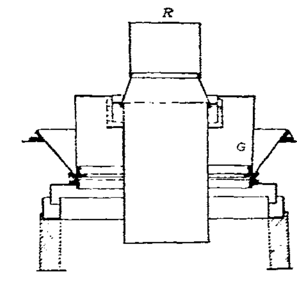


Abb. 183. LANGEN-Glocke.

Umgekehrt muß bei der LANGENschen Glocke (Abb. 183) eine auf dem Schütttrichter durch ihr Eigengewicht aufliegende zylindrische Glocke *G* angehoben werden, wenn begichtet werden soll. Zur gasdichten Verbindung des feststehenden Gichtverschlusses mit dem Ofenschacht dient eine Stopfbüchse, die mit Sand gefüllt ist. Schiebungen des Schachtmauerwerks, die durch die Erwärmung der Steine eintreten, können infolgedessen ohne Beeinträchtigung der Gichtbühne vor sich gehen. Wie aus den beiden Abbildungen der beschriebenen Verschlüsse zu ersehen ist, wird hier das Gas in der Mitte durch ein feststehendes Rohr *R* abgezogen, das durch ringförmig ausgebildete Wasserverschlüsse gegen die beweglichen Teile abgedichtet ist. Nicht immer kann der für den gleichmäßigen Ofengang vorteilhaftere zentrale Gasabzug verwirklicht werden; besonders die neuzeitlichen Begichtungsvorrichtungen machen die Anbringung seitlicher Gasabzugrohre notwendig. Um den Austritt des Gases aus dem Trichter während des Gichtens zu verhüten, sind 2 Verschlüsse übereinander eingebaut, von denen zunächst der obere zum Einfüllen des Möllers geöffnet wird. Dann wird der Oberverschluß geschlossen und der Unterverschluß geöffnet. Derartige Doppelverschlüsse können in der verschiedensten Weise durch Vereinigung von PARRY-Trichter, LANGEN-Glocke, Deckel und Klappe entstehen.

2. Förderanlagen.

Mit der Ausbildung der Gichtverschlüsse eng verknüpft ist die Förderung der Rohstoffe von der Hüttensohle auf die Gicht, die durch die gewaltige Steigerung der Ofenerzeugung eine besondere Bedeutung erlangt hat. Es würde heute unmöglich sein, Erz und Koks von Hand in den an einen Abhang angelehnten Ofen hineinzukarren, wie es bei den kleinen Öfen in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts noch geschah. Unter den Fördermitteln nehmen die senkrechten Dampfgichtaufzüge bei den älteren Anlagen noch eine hervorragende Stelle ein. Durch einen Dampfkolben wird ein Flaschenzug in Tätigkeit gesetzt, der gleichzeitig den auf- und den niedergehenden Förderkorb mit Hilfe von Rollenübertragung bewegt.

Schnelles und sicheres Arbeiten kennzeichnen die einfache Konstruktion. Bei diesen und ähnlichen Aufzügen werden die Rohstoffe auf den Ladeplätzen in kleine Hunde geladen, auf die Gicht befördert und hier wieder von Hand in die Gichtglocke gestürzt. Eine Verminderung der Handarbeit wird zunächst erreicht durch große Erzbunker aus Blech oder Beton, in die das auf einer Hochbahn ankommende Erz entladen wird; der Abzug des Erzes aus den mit schrägen Wänden versehenen Bunkern in die Fördergefäße erfolgt durch kleine Öffnungen mit geeigneten Verschlüssen. Zu einer Lösung, welche die Handarbeit nur auf die Beaufsichtigung beschränkt, führten die Schrägaufzüge mit elektrischem Betrieb, mit denen Neuanlagen fast ausschließlich ausgerüstet werden. Nach einer Ausführung erhält ein auf schiefer Ebene laufender Förderwagen die Rohstoffe aus den Bunkern und wird durch eine elektrisch angetriebene Fördermaschine auf die Gicht gehoben und dort selbsttätig ausgekippt (Kippwagen). Diese in Amerika ausgebildete Bauart ist in Deutschland weniger angewendet worden, weil durch das häufige Stürzen der Gichten ein Abrieb der weicheren deutschen Rohstoffe hervorgerufen wurde. Dagegen haben die von BENRATH und POHLIG zuerst ausgeführten Kübelaufzüge rasch Eingang in die Industrie gefunden (vgl. Abb. 186). Es gibt jetzt verschiedene Bauarten. Zu den neueren gehören die Bauart STÄHLER-DEMAG, Bauart HILGERS-POHLIG, Bauart M. A. N. Der Rauminhalt eines Kübels beträgt bis 11 m^3, entsprechend einem Gewicht von 5 *t* Koks oder etwa 14 *t* Erz. Das Fördergefäß besteht nach Art des PARRYschen Trichters aus einem nach unten verjüngten starkwandigen Blechzylinder, der mit einem Kegel verschlossen ist. Dieser Kegel ist mit einer Stange und Kette an der Förderkatze befestigt, und der Zylinder liegt auf dem Konus fest auf. Beim Aufsetzen des Kübels auf die Gicht senkt sich der Kegel, und der Kübelinhalt gleitet in den Ofen.

Zu den Schrägaufzügen sind auch Seilbahnen zu rechnen, die auf horizontaler Strecke als Elektrohängebahn fahren und für den Aufstieg auf der schiefen Ebene selbsttätig an ein Zugseil angeklemmt werden. Die Begichtung erfolgt in diesem Falle durch ein sinnreiches elektrisches Verteilungs- und Blockierungssystem der Hängewagen unter großer Arbeiterersparnis; auf der Gicht werden die selbsttätig entkuppelten Wagen von Hand gekippt.

3. Winderhitzer.

Die Säule der Schmelzmaterialien, die den Hochofen durchwandern, setzt den Gasen einen Widerstand entgegen, der durch Anwendung eines künstlichen Winddrucks überwunden wird. Zu diesem Zwecke muß die Luft durch Gebläsemaschinen dem Ofen zugeführt werden. Für den Hochofenbetrieb werden meist doppeltwirkende Kolbengebläse, die durch Gasmaschinen angetrieben werden, oder durch Dampfturbinen betriebene rotierende Zentrifugalgebläse verwendet. Nur in älteren Anlagen finden sich noch mit Dampfmaschinen betriebene Gebläse.

Zur Berechnung der Windmenge können Koksverbrauch und Gichtgasanalyse herangezogen werden. Nach einer Faustformel läßt sich die minutliche Windmenge in m^3 feststellen, wenn die in der Minute verbrannte Kohlenstoffmenge (*kg*) mit 4 multipliziert wird. Mit der Höhe des Ofens steigt der Winddruck. Deutsche Öfen arbeiten mit 0,3 – 0,8 *Atm.*, die neueren, größeren, meist mit 0,7 – 0,8 *Atm.*, während man in Amerika bis auf 1,2 *Atm.* hinaufgeht. Einer erhöhten Windpressung entspricht eine Vermehrung der Gebläsearbeit, wie sie in nebenstehendem Schaubild (Abb. 184) zum Ausdruck kommt.

Ein großer Teil des Gichtgases, etwa 30%, wird für die Vorwärmung des Gebläsewindes benutzt. Abb. 185 zeigt den Schnitt durch einen derartigen Winderhitzer oder COWPER-Apparat. Er besteht aus 2 Teilen, dem Verbrennungsschacht *a* und dem Wärmespeicher *b*. Das Gas und die Luft, letztere durch natürlichen Zug angesaugt, treffen am Fuße des Verbrennungsschachtes zusammen, und die brennenden

Gase steigen in die Höhe, um unter der Kuppel K des Winderhitzers ihre Richtung in der Pfeilrichtung umzukehren und durch den Wärmespeicher b, den Ventilkasten f und den Fuchs g zur Esse abzuziehen. Der Wärmespeicher besteht aus einer großen Zahl senkrechter Kanäle aus feuerfesten Steinen und ist infolge seines großen Steingewichts von mehreren 1000 t in der Lage, eine angemessene Wärmemenge aufzunehmen. Nach etwa 2stündiger Brennzeit werden Gas und Luft abgestellt und in einen zweiten Apparat gleicher Bauart geleitet. Durch den ersten Winderhitzer bläst jetzt in umgekehrter Richtung der Kaltwind hindurch, der die in den Steinen aufgespeicherte Wärme aufnimmt und mit einer Temperatur von 400—800° zum Hochofen geleitet wird. Dieses Spiel wiederholt sich in regelmäßigem Wechsel.

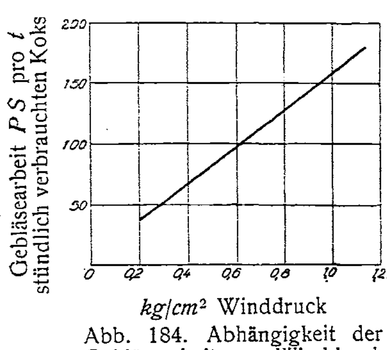


Abb. 184. Abhängigkeit der Gebläsearbeit vom Winddruck beim Hochofen.

Aus der Betriebsweise ergibt sich, daß ein Winderhitzer außer den Reinigungsöffnungen mit fünf verschiedenen Anschlußleitungen versehen sein muß, die folgenden Zwecken dienen.

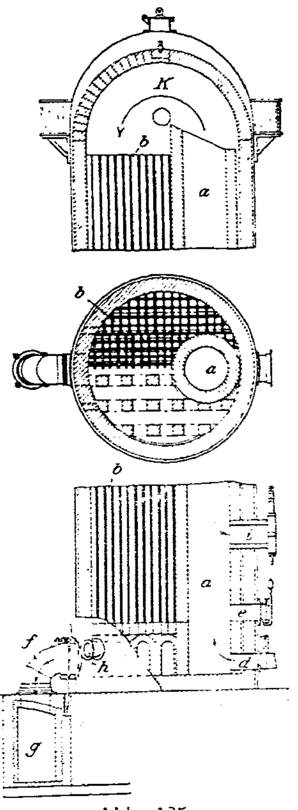


Abb. 185. Winderhitzer, System COWPER.

In Abb. 185 bedeuten: d Gaseintritt, e Eintritt der Verbrennungsluft, f Austritt der Verbrennungsgase zur Esse, h Eintritt des Kaltwindes, i Austritt des Heißwindes. Steht der Apparat „auf Gas", so sind das Gasventil d, die Luftklappe e und das Abhitzventil f geöffnet, die Windventile dagegen geschlossen. Soll „auf Wind" umgestellt werden, so werden Gas und Verbrennungsluft abgesperrt, das Essenventil f geschlossen und die Kalt- und Heißwindschieber h und i geöffnet.

Da bei den älteren Winderhitzern die Beheizung des Gittermauerwerks etwa die doppelte Zeit erfordert wie die Wärmeabgabe an den Wind, so sind mindestens 3 Apparate im Betrieb, von denen 2 auf Gas und einer auf Wind stehen. Ein vierter Apparat ist als Reserve für Instandsetzungs- und Reinigungsarbeiten vorzusehen. In neuerer Zeit hat man eine Abkürzung der Heizperiode erreicht, indem man den Heizgasen eine größere Strömungsgeschwindigkeit erteilte und die Verbrennung durch eine raschere und bessere Mischung von Gas und Verbrennungsluft beschleunigte. Zur Erzielung dieser Vorteile wird ein erhöhter Essenzug angewendet oder Preßluft eingeführt (PFOSER-STRACK-STUMM-Verfahren). Dadurch wird es möglich, einen Hochofen durch nur 2 Winderhitzer, die abwechslungsweise auf Gas und Wind gesetzt werden, mit Heißwind zu versorgen. Ein Apparat ist allerdings noch als Reserve nötig. Bei größeren Hochofenanlagen begnügt man sich mit einem Reserveapparat für 2 Öfen.

Für die Herstellung des Gittermauerwerks kommen feuerfeste Schamottesteine zur Verwendung, die nicht nur die genügende Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen besitzen, sondern auch ihre Druckfestigkeit in der Wärme bewahren müssen. Die gesamte Mauerlast der Gittersteine ruht auf einem rostartigen Aufbau aus Gußeisen oder Stein. Hier findet die Verteilung des eintretenden Kaltwindes auf die kleinen Kanäle statt, und auch die abziehenden Verbrennungsgase werden beim Austritt aus dem Gitterwerk in diesem Raum vereinigt, um dann zum Essenkanal abzufließen.

Die für die Umstellung der Erhitzer erforderlichen Abschlußorgane müssen vollkommen dicht schließen und auch bei höheren Temperaturen leicht und sicher beweglich sein. Undichtigkeiten des geschlossenen Gasventils z. B. könnten zu schweren Explosionen Veranlassung geben, und das Versagen eines Schiebers gefährdet den gesamten Hochofenbetrieb.

Aus den Winderhitzern gelangt der Wind durch die Heißwindleitung zu den Öfen. Um eine Abkühlung zu verhindern, sind die aus Blech genieteten Rohre mit porösen, feuerfesten Isoliersteinen ausgekleidet. Durch nachgiebige Ausgleichstücke (Kompensatoren) ist Vorsorge getroffen, daß die Rohre sich bei der Erwärmung ausdehnen können.

4. Gasreiniger.

Bevor das aus dem Gichtverschluß mit einer Temperatur von etwa 200—300° austretende Gas Verwendung finden kann, muß es von Staub und Wasser befreit werden. Der Staubgehalt ist abhängig von der Härte des gegichteten Erzes und Kokses sowie der Windpressung und beträgt 5—25 *g* in 1 m^3 und mehr. Bei einer Gichtgasmenge von 5000 m^3 für 1 *t* Roheisen werden aus einem Ofen mit einer Tageserzeugung von 600 *t* schon bei einem Staubgehalt von 10 g/m^3 täglich 30 *t* Staub abgeführt, die bald die Leitungen verstopfen würden, falls nicht für ihre Abscheidung Sorge getragen würde. Außerdem wird durch den Staub die Wärmeübertragung erheblich beeinträchtigt, indem das Wärmeleitvermögen des Staubes etwa $^1/_{10}$ so groß ist wie dasjenige feuerfester Steine. Endlich würde der Betrieb von Gaskraftmaschinen mit ungereinigtem Gas unmöglich sein, da die Kolben und Ventile baldiger Zerstörung durch die feinen Staubteilchen ausgesetzt wären.

Die Reinigung der Gichtgase erfolgt entweder auf trockenem Wege oder durch Waschen mit Wasser. Letzteres wird man erst dann zu Hilfe nehmen, wenn die trockenen Verfahren versagen; denn bei großen Betrieben sind sehr erhebliche Wassermengen erforderlich, und die Klärung des Schmutzwassers macht große Bauplätze notwendig; für 1000 m^3 stündlich zu reinigendes Gas sind 8—10 m^2 anzunehmen. Man unterscheidet eine Vorreinigung und Feinreinigung. Vorgereinigtes Gas wird für die Beheizung der Winderhitzer und Dampfkessel benutzt; für die Verwendung in der Gasmaschine ist im Anschluß an die Vorreinigung eine weitere Beseitigung des Staubes erforderlich, die in den Feinreinigungsanlagen durchgeführt wird. Infolge der großen Vorzüge des sauberen Gases geht man in neuerer Zeit mehr und mehr dazu über, das gesamte Hochofengas durch die Feinreiniger zu schicken, und die Mehrkosten werden durch die größere Wirtschaftlichkeit, Betriebssicherheit und Dauer der Winderhitzer und Kessel wettgemacht. In steigendem Maße finden Hochofengase, allein oder gemischt mit Koksofengas, auch für die Beheizung von metallurgischen Öfen und Koksöfen Verwendung, und für die Herstellung gleichmäßiger Gasgemische können nur völlig gereinigte Gase in Frage kommen.

Im einzelnen spielt sich die Reinigung in folgender Weise ab: Das die Gicht verlassende Gas wird in einer Steigleitung von einigen Metern Länge hochgeführt, so daß die schwersten Staubteile in den Ofen zurückfallen, und gelangt mit einer Geschwindigkeit von 3—5 *m*/Sek. durch eine schmiedeeiserne Leitung zu den Trockenreinigern, in denen die schwebenden festen Teile nach den Grundsätzen der Richtungsänderung oder Verlangsamung der Geschwindigkeit abgeschieden werden. Der ersten Forderung entsprechen zickzackförmige oder häufig gekrümmte Leitungen; bessere Erfolge erzielt man aber durch Anwendung des zweiten Prinzips, indem das Gas durch ein Blechrohr bis auf den Boden eines Zylinders von großen Abmessungen (6—12 *m* Durchmesser und 10—25 *m* Höhe) geleitet wird und dann in dem Zylinder mit wesentlich verlangsamter Geschwindigkeit (0,3—0,5 *m*/Sek.) hochsteigt. Die schwereren Teilchen fallen zu Boden und werden durch Staubtrichter mit einfachen Klapp- oder Siphonverschlüssen abgezogen. Auch in die Gasleitungen

sind ähnlich kleinere Staubfänge in kurzen Abständen eingebaut, so daß die Gasrohre selbst als Staubabscheider dienen. Für die anschließende Naßreinigung werden Blechtürme (Skrubber) von 4—6 *m* Durchmesser und 15—25 *m* Höhe verwendet, die mit Holzhorden ausgelegt sind. Von oben oder aus seitlichen Spritzdüsen rieselt Wasser in feiner Verteilung dem aufsteigenden Gasstrom entgegen und nimmt die Staubteilchen mit, wodurch gleichzeitig das Gas gekühlt wird. Die Wirkung des Wassers wird erheblich verstärkt durch dynamische Mittel, wie sie bei der Feinreinigung angewendet werden. Bei dem THEISENschen Reiniger muß daß Gas einen Raum mit ringförmigem Querschnitt durchstreichen, der von einem feststehenden Zylinder und einem mit 300—500 Umdrehungen in der Minute rotierenden kleineren Blechzylinder gebildet wird. Auf den Innenzylinder sind spiralförmig Blechstreifen aufgesetzt, die Gas und Wasser in inniger Mischung gegen die Wand des Gehäuses schleudern und auf diese Weise die festen Teile zur Abscheidung bringen. Das Schlammwasser fließt durch eine Öffnung am Boden des Gefäßes ab. Eine ähnliche Wirkung haben Ventilatoren mit Wassereinspritzung (SCHIELE-ZSCHOCKE-Wascher). BIAN läßt das Gas in einen waagrecht liegenden zylindrischen Behälter eintreten, in dem Drahtsiebe langsam rotieren und durch Wassereinspritzen eine Reihe hintereinanderliegender Wasserschleier bilden, durch welche das Gas hindurchströmen muß. Andere Feingasreiniger werden von SCHWARZ, FLÖSSL und FELD gebaut. Eine neuere Bauart von THEISEN gleicht der der Desintegratoren (s. Gasreiniger). In den Zentrifugalreinigern reißt das Gas Wasserteilchen mit, die durch Wasserabscheider mit Stoßwänden abgeschieden werden. Hieran schließen sich Kästen, die mit Filtern aus Koks, Holzwolle od. dgl. ausgelegt sind, und endlich gelangt das Gas in einen Gasbehälter, aus dem die Gasmaschinen ihren Bedarf entnehmen.

In bezug auf die Feinheit der Reinigung hat sich die Trockengasreinigung von HALBERG-BETH bewährt; sie hat den Vorzug, ohne Waschwasser zu arbeiten. Die Filtrierung des Staubes durch Filtertücher, die für die Staubabsaugung bei Zerkleinerungsanlagen in der Zement- und Glasindustrie seit langem in Anwendung war, ist durch zweckmäßige Änderungen für Gichtgas nutzbar gemacht. Um die Anwendung eines Trockenfilters aus Wollstoff möglich zu machen, muß verhütet werden, daß in dem Filtrierapparat Wasser zur Abscheidung kommt, weil sonst die Tücher nach kurzer Zeit verschmieren und undurchlässig werden. Deshalb wird das in einem Raumkühler möglichst getrocknete Gas durch Dampfschlangen oder Abgasvorwärmer auf eine Temperatur erhitzt, die über dem Taupunkt liegt und etwa 75° beträgt. Der Staub, welcher sich in den Poren der schlauchartigen Filtersäcke absetzt, wird von Zeit zu Zeit durch eine Schüttelvorrichtung entfernt, wobei die Wirkung durch einen Reingasstrom verstärkt wird, der für kurze Zeit unter Druck in entgegengesetzter Richtung, d. h. von außen nach innen, durch die Filterschläuche hindurchgelassen wird, so daß die während des Filtrierens aufgeblasenen Schläuche zusammenschlagen. Der Reinheitsgrad beträgt im Mittel 0,015 g/m^3. Für die Verwendung in Gasmaschinen wird das Gas zweckmäßig noch in einem Berieselungsapparat gekühlt, um den darin befindlichen Wasserdampf niederzuschlagen; hierbei sinkt der Staubgehalt auf etwa 0,005 g/m^3.

In größeren Hochofenanlagen wird das Gas aller Öfen vereinigt und einer Zentralgasreinigung zugeführt.

Durch eine derartige Zusammenfassung des Betriebs kann eine genaue Überwachung und Regelung in übersichtlicher Weise bewirkt werden. Sämtliche Messungen von Druck, Temperatur, Staubgehalt, Kraftverbrauch und Umdrehungszahl der Maschinen werden auf einer Schalttafel des Maschinenraums beobachtet und unter Benutzung von elektrischer Fernmessung und Registrierapparaten laufend aufgezeichnet.

Die elektrische Reinigung von Hochofengasen erfolgt nach denselben Grundsätzen, wie bei den Elektrofiltern (s. d.) ausführlich beschrieben ist. Es hat sich in der Praxis gezeigt, daß die Ausscheidung des Staubes je nach

seiner Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen des Gases mehr oder weniger günstig erfolgt. Im allgemeinen ist die Temperatur des Hochofengases nach Passieren der Staubsäcke bei Eintritt in die Filteranlage für eine günstige Filterung noch zu hoch. Es wird eine Temperatur von 80—120° für die Filterung als günstig bezeichnet, so daß die Gase durch Vorkühler mittels eingespritzten vernebelten Wassers auf die gewünschte Filtertemperatur gebracht werden müssen. Nach dem Durchgang durch die Filter, deren Anzahl sich nach dem gewünschten Reinheitsgrad und nach der zu reinigenden Gasmenge richtet, wird das gereinigte Gas durch Ventilatoren in die Reingasleitung gedrückt.

Ein empfindlicher Teil des Filters sind die Durchführungsisolatoren in den einzelnen Filtertaschen, durch die der hochgespannte Gleichstrom den Sprühelektroden zugeführt wird. Es muß Staubablagerung wie auch Niederschlag von Feuchtigkeit vermieden werden, um elektrische Überschläge zu vermeiden. Um dies zu erreichen, werden die Isolatoren im Innern der Filtertaschen mit aufgeheiztem Reingas zeitweilig oder dauernd umspült, und man erhält auf diese Weise die Isolatoren trocken und sauber. Die Aufheizung des Spülgases erfolgt in besonderen gasgeheizten Vorwärmern. Das vorgewärmte Gas wird durch Gasgebläse den einzelnen Filtertaschen zugedrückt und gelangt nach dem Umspülen der Isolatoren in die Filter zurück.

Die Klopfvorrichtungen werden durch Druckluft oder Motoren angetrieben, und es ist Vorkehrung getroffen, daß während des Abklopfens die betreffende Filtertasche sowohl von der Rohgasleitung wie auch von der Reingasleitung durch Abschlußklappen getrennt und auch die Spannung abgeschaltet wird. Nach Beendigung des Abklopfvorganges wird die Filtertasche wieder in den Filterkreis automatisch eingeschaltet. Es wird jeweils nur eine Filtertasche abgeklopft, so daß der Reinigungsvorgang bei einer größeren Anzahl von Filtertaschen durch die Ausschaltung eines Filterelementes kaum beeinflußt wird. Die Filteranlage wird weitgehend automatisch betätigt und überwacht. Druckmesser, Temperaturregler, Mengenmesser geben eine genaue Übersicht über den Betriebszustand der Anlage und beeinflussen durch entsprechende Hilfseinrichtungen die Menge des einzuspritzenden Wassers in dem Vorkühler sowie die Umdrehungszahl der Ventilatoren.

5. Betrieb und Leistungen.

Die Betriebsarbeiten. Hierunter sind zu unterscheiden diejenigen Arbeiten, die für die normale Durchführung des Hochofenprozesses erforderlich sind — nämlich die Beschickung des Hochofens mit Erzen, Zuschlägen und Brennstoff, die Einführung von entsprechend vorgewärmtem Gebläsewind, der Abstich und Abtransport von Roheisen und Schlacke, die Gasreinigung und die Ofenkühlung —, und die außergewöhnlichen Arbeiten, An- und Ausblasen, Dämpfen des Hochofens, Entfernung von Ansätzen und Reparaturen.

Begichten des Hochofens. Die auf einer Hochbahn einlaufenden Erzwagen *a* (Abb. 186) werden in die Vorratsbehälter *b* entleert und hieraus in die Gichtkübel *d* abgezogen. Zuschläge, insbesondere Kalk, gelangen auf demselben Wege zum Ofen. Der Koks wird, sofern das Hochofenwerk mit einer Kokerei verbunden ist, zu seiner Schonung nach dem Ausstoßen aus den Koksöfen sofort in die Kübel verladen und auf besonderem Gleise unter den Schrägaufzug gefahren. Abb. 186 zeigt 2 Kübel unter den Bunkern *b*, einen Kübel *d* auf dem Koksausfuhrgleis, einen Kübel auf halbem Wege zur Gicht und endlich einen Kübel auf der Gicht *e* in geöffnetem Zustande, dessen Inhalt in den Ofen gleitet; *c* ist die Antriebsmaschine für den Aufzug und *f* ein Gegengewicht, welches einen Verschlußkonus gegen die Gichtöffnung andrückt, wenn der Kübel die Gicht verlassen hat.

Zur Ermittlung der geeigneten Mengenverhältnisse der aufgegebenen Rohstoffe pflegt man die Erze und Zuschläge zu wiegen, während der Koks vielfach nach dem Kübelinhalt gemessen wird. Letzteres wird dem Wiegen deswegen vorgezogen,

weil bei nassem Wetter der Koks sich voll Feuchtigkeit saugt, wodurch wohl das Gewicht, nicht aber das Volumen des Kokses beeinflußt wird. Auf neueren Anlagen, die in unmittelbarer Verbindung mit der Kokerei stehen, ist man in der Lage, den Koks mit gleichbleibendem Wassergehalt an den Ofen zu bringen und zieht das Wiegen vor. Soll eine Änderung des Mengenverhältnisses zwischen Brennstoff und Erz vorgenommen werden, so geschieht dies durch Änderung der Erzmenge, während der Kokssatz unverändert gehalten wird. Auch diese Maßnahme findet ihre Erklärung in der Tatsache, daß das Gesamtvolumen einer Gicht (Koks + Erz + Zuschlag im richtigen Verhältnis) sich am wenigsten ändert, wenn das Gewicht des spezifisch schwersten Bestandteils, des Erzes, geändert wird. Die Kontrolle über die Beschickungsarbeiten geschieht am zweckmäßigsten selbsttätig, indem man durch geeignete, mit einem Uhrwerk in Verbindung stehende, selbstregistrierende Apparate ermittelt, zu welchen Zeiten die Gichtglocke sich gesenkt hat.

Gebläsewind. Der Wind gelangt von der Gebläsemaschine *u* (Abb. 186) in der Kaltwindleitung *t* zu den Winderhitzern *w*, von denen die linke Gruppe auf Wind, die rechte auf Gas steht. Durch den geöffneten Kaltwindschieber *q* tritt der Wind in den linken Apparat ein, verläßt ihn durch den Heißwindschieber *o* und tritt durch den Düsenstock *h* in den Hochofen. Gleichzeitig strömen die Gichtgase, die in der Gasreinigung *n* von Staub befreit worden sind, zu dem rechten

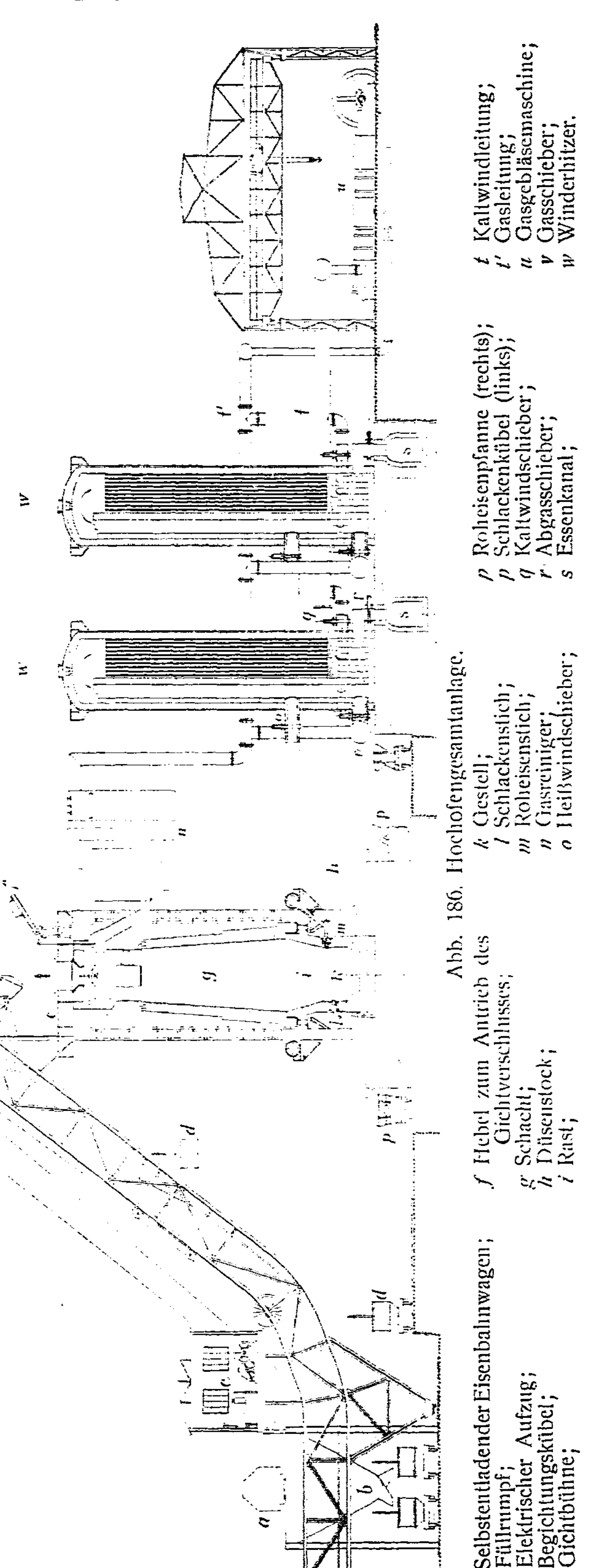


Abb. 186. Hochofengesamtanlage.

a Selbstentladender Eisenbahnwagen; *b* Füllrumpf; *c* Elektrischer Aufzug; *d* Begichtungskübel; *e* Gichtbühne; *f* Hebel zum Antrieb des Gichtverschlusses; *g* Schacht; *h* Düsenstock; *i* Rast; *k* Gestell; *l* Schlackenstich; *m* Roheisenstich; *n* Gasreiniger; *o* Heißwindschieber; *p* Roheisenpfanne (rechts); *p'* Schlackenkübel (links); *q* Kaltwindschieber; *r* Abgasschieber; *s* Essenkanal; *t* Kaltwindleitung; *t'* Gasleitung; *u* Gasgebläsemaschine; *v* Gasschieber; *w* Winderhitzer.

Apparat. Hier sind das Gasventil *v*, die darüberliegende Luftklappe und der Essenschieber *r* geöffnet, so daß die verbrannten Gase Abzug zum Essenkanal *s* haben. Kalt- und Heißwindschieber dagegen sind geschlossen. Der Rest der Gichtgase wird zur Kraftleistung im Gasgebläse *u* und zu sonstiger Krafterzeugung und Heizung (Dampfkessel) ausgenutzt.

Abstich des Roheisens. Das Roheisen wird durch Öffnen des Stichloches *m* abgezogen und fließt entweder in vielfacher Verzweigung in ein Sandbett, wo es erstarrt und zerschlagen wird (Roheisenmasseln), oder es wird in flüssiger Form mit Hilfe des Transportwagens *p* zum Stahlwerk gefahren. Das erste dieser beiden Verfahren wird hauptsächlich bei der Herstellung von Gießereiroheisen angewendet, da dieses als solches in den Handel kommt. Die einzelnen Roheisenmasseln sind mit Sand behaftet, der bei der späteren Verwendung des Roheisens hinderlich ist. Durch die Einführung von Gießmaschinen versuchte man, diesen Übelstand zu vermeiden. Gießmaschinen, z. B. diejenige von ÜHLING, bestehen aus einer großen Zahl von gußeisernen Formen, die auf einer endlosen Kette befestigt sind. Das in einer Pfanne befindliche Roheisen wird langsam ausgegossen, während gleichzeitig die Formen vorbeigeführt werden. Nach der Erstarrung des Roheisens werden die Formen umgelegt und die herausfallenden Masseln aufgestapelt. Neuerdings finden Gießmaschinen, wenigstens in Deutschland, nur noch beschränkte Verwendung; man zieht es vor, das Roheisen in eiserne Rinnen (Kokillen) zu gießen, die ähnlich angeordnet sind wie die Sandbetten. Ist der Roheisenabstich beendigt, so wird das Stichloch wieder durch einen Pfropfen verschlossen. Die Stichlochstampfmasse muß so beschaffen sein, daß sie zwar dem inneren Druck bei hoher Temperatur Widerstand leistet, aber nicht zu fest und hart wird, damit beim Öffnen des Stichloches nicht zu viel Arbeit erforderlich ist. Als Stampfmasse benutzt man vielfach eine Mischung aus tonhaltigem Sande, sog. Klebsand, mit etwas Koksabrieb. Der Verschluß des offenen Stichloches erfolgt vielfach auch mittels Stopfmaschine, bei großen Öfen allgemein.

Abstich der Schlacke. Durch die LÜRMANNsche Schlackenform *l* fließt die gebildete Schlacke in den Schlackenwagen *p* und wird entweder zur Herstellung von Steinschotter, Schlackensand, Schlackenbausteinen benutzt oder auf die Halde gefahren. Basische Schlacken, die bei der Erzeugung von Gießerei- und Hämatitroheisen fallen, finden Anwendung zur Herstellung von Zement.

6. Roheisensorten.

a) Einteilung der Roheisenarten. Lange, bevor man den Einfluß der Fremdkörper erkannt hatte, unterschied man nach dem Gefüge graues, d. h. graphithaltiges, und weißes, d. h. graphitfreies, dafür aber carbidreiches Roheisen. Je mehr von dem gesamten Kohlenstoff als Graphit abgeschieden ist, umso weicher ist das Roheisen. Zu Gußwaren verarbeitet und dann Gußeisen genannt, soll es weich genug sein, um mit Werkzeugen bearbeitet werden zu können. Dies wird stets dann der Fall sein, wenn im Roheisen genügend Silicium enthalten ist, um hinreichende Graphitbildung zu gewährleisten. Weiterhin kann Holzkohlenroheisen vom Koksroheisen unterschieden werden, je nachdem bei der Verhüttung der Erze im Hochofen Holzkohle oder Koks gedient hat.

Bei einer anderen Einteilung wird die Bestimmung des Roheisens zugrunde gelegt. Je nachdem es durch Gießen weiterverarbeitet oder durch Frischen in schmiedbares Eisen übergeführt werden soll, unterscheidet man Gießereiroheisen und Frischereiroheisen.

Eine weitere Unterteilung des Gießereiroheisens erfolgt auf Grund seines Phosphorgehalts, indem man Hämatit mit weniger als 0,1 % Phosphor unterscheidet von gewöhnlichem Gießereiroheisen mit höheren Phosphorgehalten. Im Handel erfolgt die Klassierung des gewöhnlichen Gießereiroheisens nach Nummern (I, III,

IV, V), deren Unterscheidung auf Grund des gröberen (I) oder feineren (V) Bruchgefüges geschieht. Diese nicht immer zuverlässige Klassierungsmethode wird neuerdings mehr und mehr durch Angaben der Zusammensetzung ersetzt. Das Frischereiroheisen unterteilt man je nach dem Verwendungszweck in Puddel-, Bessemer-, Thomas- und Martin- oder Stahleisen. Spiegeleisen ist ein besonders manganreiches Roheisen, welches den Übergang zum Ferromangan bildet. Charakteristische Analysen verschiedener Roheisensorten sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

Roheisenanalysen in Prozenten.

	Ges. C etwa	Graphit	*Si*	*Mn*	*P*	*S*
Hämatit	4,0	3–3,5	2–3,5	0,8–1,0	0,06–0,1	0,01–0,04
„ *Mn*-arm	4,0	3–3,5	2–3,5	0,25–0,5	0,06–0,08	0,01–0,04
Gießereiroheisen I	4,0	3–3,5	2,5–3,5	0,5–1,0	0,4–0,8	0,01–0,04
„ III	4,0	3–3,5	2–2,5	0,5–1,0	0,4–0,8	0,03–0,06
Englisch III	4,0	3–3,5	2–3	1–1,2	1,0–1,1	0,02–0,05
Luxemburger III	3,5	2,7–3,0	2–2,5	0,3–0,5	1,7–1,9	0,02–0,05
„ V	3,3	2,3–2,5	1,3–2,0	0,3–0,5	1,7–1,9	0,05–0,10
Puddeleisen	3,3		0,2–0,5	2–2,5	0,1–0,7	0,05–0,10
Bessemereisen	3,8		2–2,5	2–4	0,07–0,10	0,01–0,05
Stahleisen, Rheinl.-Westf.	3,75		0,5–1,0	2–2,5	0,1–0,3	0,03–0,05
„ Siegerländer	3,75		0,5–1,0	4–6	0,07–0,10	0,02–0,04
Thomasroheisen	3,5		0,2–0,4	1,3–1,5	1,8–2,1	0,06–0,12
„ Marke *Mn*	3,5		0,2–0,4	2,0	1,8–2,0	0,05–0,10
„ *OM*	3,5		0,2–0,4	0,5	1,8–2,0	0,08–0,15
Spiegeleisen	4–5		0,5	6–14	0,07–0,10	0,01–0,03
Ferromangan	6–7,5		0,5–1,0	50–80	0,3–0,4	0,01–0,02
Ferrosilicium	1–2		10–13	1–1,5	0,07–0,1	0,01–0,02
Holzkohlenroheisen, Schweden	3–4		0,3–1,0	0,2–0,4	0,02–0,04	0,01–0,02
Kalterbl. Siegerländer	3,0		0,4–1,0	2–5	0,08–0,1	0,03–0,07

b) Betrieb auf verschiedene Roheisensorten. Aus den früheren Erörterungen geht hervor, daß die Zusammensetzung des erfolgenden Roheisens außer von der Zusammensetzung der verhütteten Erze von den Betriebsbedingungen abhängig ist. Zu diesen gehören hauptsächlich die Zusammensetzung der Schlacke und das Gewichtsverhältnis des Brennstoffs zum Erz. Soll z. B. ein siliciumreiches Roheisen erzielt werden, so ist umsomehr Brennstoff aufzuwenden, je höher der Siliciumgehalt sein soll. Handelt es sich um die Erzeugung eines manganreichen Roheisens, so ist außer genügendem Mangangehalt der Beschickung umsomehr Brennstoff aufzuwenden, je mehr Mangan in dem Roheisen enthalten sein soll.

Ferrosilicium. Die Reduktion der Kieselsäure kann nur direkt durch Kohlenstoff erfolgen unter gleichzeitigem, erheblichem Wärmeverbrauch. Während für normale Siliciumgehalte von etwa 1% ein Brennstoffaufwand von 1000 *kg* für 1 *t* Roheisen genügt, steigt dieser auf etwa 3000 *kg* für 1 *t* Ferrosilicium mit 12% Silicium. Höherprozentige Eisen-Silicium-Legierungen werden im elektrischen Ofen hergestellt (s. Silicide). Die Schlacke muß stark sauer sein. Würde man lediglich einen hohen Kieselsäuregehalt einführen, so würde das Roheisen zu schwefelreich ausfallen; man muß daher hinreichende Kalkmengen zuschlagen und diese mit Tonerde neutralisieren, um die Kieselsäure für die Reduktion freizubekommen. Nachstehend sind 2 Schlackenzusammensetzungen angegeben, die bei der Herstellung von 14%igem Ferrosilicium fielen (LEDEBUR).

Beispiele für die Zusammensetzung der Schlacke bei der Darstellung von Ferrosilicium.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	S	Ca	Alkalien und Verlust
Schlacke I bei 14%igem *Fe-Si*	33,10	24,56	25,92	6,97	0,31	0,37	3,45	4,31	1,01
„ II „ „ „	27,10	26,70	34,69	3,45	Spur	Spur	2,45	3,08	1,93

Graues Roheisen. Das graue Roheisen ist durch einen gewissen Siliciumgehalt ausgezeichnet, der indessen wesentlich niedriger ist als derjenige des Ferrosiliciums. Infolgedessen kann auch der Brennstoffaufwand verringert werden; er beträgt 1000—1300 *kg* für 1 *t* Roheisen, je nach dem Siliciumgehalt. Die Schlacke kann tonerdearm sein und ist daher leichter schmelzbar. Die Grenzen, innerhalb deren sich die Zusammensetzung der bei Gießereiroheisen fallenden Schlacken zu bewegen pflegt, sind: Kieselsäure 30—35%; Tonerde 15—10%; Basen 50—55%.

Einige Beispiele für die Zusammensetzung dieser Art von Schlacken sind in nachstehender Tabelle aufgeführt:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	CaS
Hämatit	35,75	11,25	45,50	3,00	0,30	0,45	5 00
Gießereiroheisen	34,60	13,50	43,20	3,60	0,80	0,45	3,50

Wird der Hochofen mit Holzkohlen betrieben, so brauchen die Schlacken nicht wie beim Kokshochofenbetrieb mit Rücksicht auf den Schwefel besonders kalkreich zu sein. Derartige Schlacken pflegen Kieselsäuregehalte bis zu 65% bei einer Summe der Basen bis herunter zu 30% zu enthalten. Allerdings darf mit Rücksicht auf die Schmelzbarkeit der Tonerdegehalt 10% in der Regel nicht übersteigen.

Weißes Roheisen. Roheisensorten, die zur Verhinderung der Graphitbildung möglichst wenig Silicium enthalten sollen, verlangen in erster Linie möglichst niedrige Gestelltemperatur. Durch Verringerung des Verhältnisses von Brennstoff zum Erz ist man in der Lage, diese Bedingung zu erfüllen; jedoch ist hierbei zu beachten, daß die Gefahr für die Bildung von Versetzungen im Hochofen steigt. Die Schlacke muß daher besonders leicht schmelzbar sein, und man gattiert die Erze und Zuschläge derart, daß bei mäßigem Tonerdegehalt etwa eine Singulosilicatschlacke entsteht. Sind die Erze arm an Mangan, so ist infolge der niedrigen Gestelltemperatur die Reduktion der Eisenoxyde in der Regel nicht so vollständig wie bei den vorher besprochenen Roheisensorten, und man muß einen etwas höheren Eisengehalt der Schlacke, also einen entsprechenden Eisenverlust, mit in Kauf nehmen. Bei manganhaltigen Erzen ist im allgemeinen die Eisenreduktion vollständiger; dafür findet sich jedoch ein gewisser Mangangehalt in der Schlacke vor, wie die nachstehenden Beispiele erkennen lassen. Die Zusammensetzung der Schlacken bewegt sich bei Kokshochöfen im allgemeinen innerhalb folgender Grenzen:

Kieselsäure 30—40%; Tonerde 10—5%; Basen 60—55% (LEDEBUR).

Beispiele für die Zusammensetzung von Schlacken beim Betrieb auf weißes Roheisen.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	CaS
Puddeleisen	39,35	11,15	37,65	3,75	0,55	4,15	3,40
Stahleisen	39,00	10,90	38,15	3,65	0,50	4,25	3,55
Thomaseisen	31,10	13,75	44,00	3,65	1,15	3,55	3,00

Spiegeleisen. Der charakteristische Bestandteil für Spiegeleisen ist das Mangan, das bis zu 20% darin vorhanden sein kann. Da die Reduktion des Mangans schwieriger als diejenige des Eisens ist, so wird die Reduktion des letzteren praktisch vollendet sein, bevor diejenige des Mangans einen erheblichen Umfang annehmen kann. Ein Teil des Mangans wird unreduziert in der Schlacke zurückbleiben, u. zw. umsomehr, je saurer diese ist. Man wendet daher zur Förderung der Manganreduktion hochbasische Schlacke und hohen Brennstoffsatz an. Trotzdem ist es nicht möglich, mehr als etwa $^3/_4$ des gesamten Mangangehalts der Beschickung in das Roheisen überzuführen; der Rest wird verschlackt. Hieraus ergibt sich auch die Notwendigkeit, mit dem Mangangehalt des Roheisens denjenigen der Schlacke zu erhöhen.

Die Zusammensetzung der Kokshochofenschlacke beim Betrieb auf Spiegeleisen schwankt in folgenden Grenzen (LEDEBUR):

Kieselsäure 30%; Tonerde 10%; Manganoxydul 5—15% (mit dem Mangangehalt des Roheisens steigend); Kalk, Magnesia 55—45%.

Ein neueres Beispiel ist nachstehend wiedergegeben:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	CaS
36,00	6,25	38,10	6,55	0,55	9,25	3,05

Ferromangan. Steigt der Mangangehalt des Roheisens über 20%, so entsteht das Ferromangan. Der Hochofenprozeß gestattet, Ferromangan mit 80% *Mn* und darüber herzustellen, wenn der Mangangehalt der Beschickung sowie der Brennstoffsatz hinreichend hoch gehalten werden. Letzterer steigt bis zu 2500 *kg* Koks und mehr pro 1 *t* Roheisen bei der Herstellung der 80%igen Legierung. Bei Herstellung von Ferromangan geht ein großer Teil des in den Erzen enthaltenen Mangans in die Schlacke; diese ist daher sehr manganreich, wie nachstehendes Beispiel einer Schlackenanalyse zeigt:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	CaS
32,95	10,40	32,80	0,85	0,40	18,50	3,20

7. Der elektrische Hochofen.

Mit der Einführung des elektrischen Ofens in die Eisenindustrie entstand die Aufgabe, durch Zusammenschmelzen von Eisenerz und Kohlenstoff direkt Eisen herzustellen. Die hierauf bezüglichen Versuche führten allmählich zur Konstruktion eines Elektrohochofens, wie er in Abb. 187 schematisch dargestellt ist.

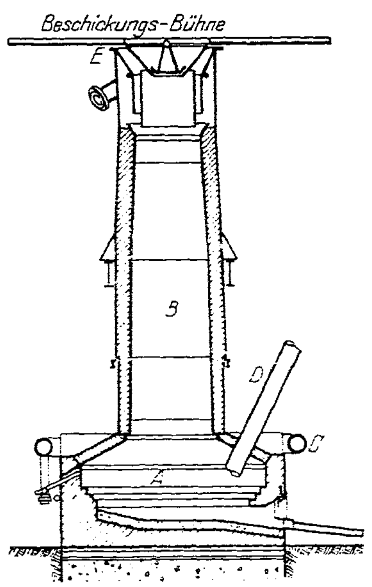


Abb. 187. Elektrischer Hochofen (nach „Gemeinfaßliche Darstellung des Eisenhüttenwesens").

Der elektrische Ofen besteht aus dem Herd *A*, der mittels durch das Gewölbe des Herdes eingeführter Elektroden *D* elektrisch geheizt wird. Der Schacht *B* steht mit dem Herd in Verbindung. Der Ofen wird mit einem Gemisch von Holzkohle, Erz und nötigenfalls Zuschlägen beschickt. Infolge der im Herd erfolgenden Schmelzung bildet sich Kohlenoxyd, das im Schacht aufsteigt und hierbei einen Teil des Eisenerzes reduziert. Das entweichende Gichtgas entspricht etwa folgender Zusammensetzung: $CO = 40\%$, $CO_2 = 45\%$, $H_2 = 15\%$ beim Verarbeiten von Roteisenstein. Stickstoff ist darin nicht enthalten, da Gebläseluft nicht eingeführt wird.

Infolge der hohen Herdtemperatur wird das Herdgewölbe sehr stark beansprucht. Um eine Kühlung zu erzielen und um die in der Nähe des Lichtbogens vorhandene überschüssige Wärme nutzbringend im Schachte zur Erhitzung der Beschickung zu verwerten, wird an der Gicht *E* ein Teil der Gase mit Hilfe eines Ventilators abgesaugt, durch einen Staubsammler geführt und dann durch die Leitung *C* unter das Herdgewölbe geblasen. Beim elektrischen Hochofen ist man neuerdings, wie beim Blashochofen, dazu übergegangen, den unteren Teil des Schachtes zu erweitern und die starke Verengung in der Rast fortfallen zu lassen (Abb. 187). Es ist dies umsomehr gerechtfertigt, als beim Elektrohochofen nicht wie beim Blashochofen im Kohlensack eine Verbrennung des Kokses oder der Holzkohle und damit eine Volumverminderung eintritt. Die Verbrennung findet beim Elektrohochofen hauptsächlich im Herd durch direkte Reduktion statt. In Schweden, das wegen seines Reichtums an Wasserkräften für den elektrischen Betrieb besonders geeignet ist und große Holzbestände besitzt, werden Elektrohochöfen z. Z. ausschließlich mit Holzkohle betrieben. Verbrauch an Holzkohle etwa 40% von dem Holzkohlenverbrauch der Blashochöfen. Stromverbrauch etwa 2600 *kWh* für 1 *t* Eisen. Eisenerzeugung etwa 25 *t* täglich.

XIII. Stahlblöcke (gegossen).

1. Das Lunkern.

Während der Erstarrung erleidet das Eisen eine sprunghafte Veränderung des Volumens. Wie bei den meisten Metallen erfolgt eine Zusammenziehung, welche zur Folge hat, daß das erstarrte Eisen unmittelbar nach der Erstarrung ein geringeres Volumen einnimmt als vorher. In den meisten Fällen führt dies zu einem Hohlraum, dessen Lage von der Gestalt des Gußstücks und von dem Verlauf des Erstarrungsvorgangs abhängig ist.

In Abb. 188 stelle A die Wandung einer Form, der sog. Kokille, dar, in welche eine flüssige Stahlmasse bis zur Höhe a eingefüllt sei. Es möge der Einfachheit halber zunächst angenommen werden, die Wärme könne nur durch die Wandungen A abströmen, nicht aber nach der oberen offenen Seite der Kokille. Es sei nun eine in Berührung mit der Formwandung befindliche Flüssigkeitsschicht *123456781* betrachtet. Nach einer gewissen Zeit wird diese Flüssigkeitsschicht fest geworden sein und dabei infolge der Kontraktion während der Erstarrung ihre Dicke von 12 auf 12′ vermindert haben. Während vor der Erstarrung dieser Schicht der übrigen Flüssigkeit der Raum *25432* zur Verfügung stand und dieser vollkommen, d. h. bis zur Höhe a, angefüllt wurde, steht nach Erstarrung der ersten Schicht ein größerer Raum *2′3′4′5′* zur Verfügung. Der Flüssigkeitsspiegel muß daher sinken, etwa bis nach b, u. zw. um so viel, daß der Raum *2′5′109* gleich ist dem Raum *2′23455′4′3′2′*. In dem Maße, wie weitere Stahlschichten II, III, erstarren, wird ein entsprechendes Sinken des Flüssigkeitsspiegels eintreten, und nachdem die gesamte Flüssigkeit fest geworden ist, hat sich statt einer ebenen Endfläche des Blockes eine in der Abbildung 188 strichpunktiert eingetragene trichterförmige Einsenkung gebildet.

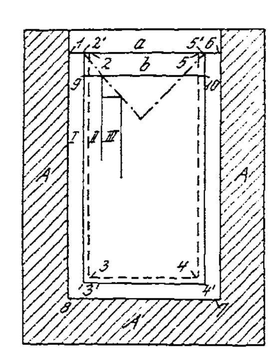


Abb. 188. Schematische Darstellung der Entstehung eines Lunkers.

Die oben gemachte Voraussetzung, daß während der Erstarrung keine Wärme von der Oberfläche a an die Umgebung abgegeben werde, trifft in Wirklichkeit nie zu. Im allgemeinen wird sich also auch die Oberfläche a zu Beginn der Erstarrung mit einer Schicht erstarrten Stahles schließen, während entsprechend der fortschreitenden Erstarrung die Vorgänge weiter verlaufen, wie beschrieben, und zur Entstehung eines Hohlraums, des Lunkers, führen.

Als Beispiele für die Lage des Lunkers in einem erstarrten Stahlblock sei auf die Abb. 189 und 190 verwiesen. Diese stellen einen Längsschnitt durch die Achse zweier Blöcke dar, die in verschiedenen Lagen erstarrten.





189 190

Abb. 189. Beispiel für die Lage des Lunkers in einem normal, d. h. stehend, erstarrten Stahlblock.

Abb. 190. Beispiel für die Lage des Lunkers in einem Stahlblock, der zum Teil stehend erstarrte, zum Teil in horizontaler Lage durch zu frühes Strippen und Umfallen des Blocks.

Die Lage des Lunkers in einem Gußstück ist abhängig von dem Verlauf des Erstarrungsvorgangs. Dort, wo die Erstarrung beginnt, pflegen die Gußstücke lunkerfrei zu sein, indem die zuerst erstarrenden Teile die ihrer Zusammenziehung entsprechenden Mengen Flüssigkeit aus denjenigen Teilen nachsaugen, wo sich noch solche vorfindet; infolgedessen wird dort der Lunker auftreten, wo die Erstarrung zuletzt erfolgt. Die Größe des Lunkers ist abhängig von dem Volumunterschied zwischen der in die Form eingegossenen flüssigen Stahlmasse und dem erstarrten Block bzw. Gußstück. Dementsprechend wird der Lunker umso größer sein, je höher das flüssige Metall über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt war, und umgekehrt.

Wie aus dem Beispiel der Abb. 189 hervorgeht, ist der Hohlraum häufig nur durch eine dünne, von Rissen und Kanälen durchsetzte Metallschicht von der äußeren Atmosphäre getrennt. Während der Abkühlung des Blockes zieht sich das im Lunker enthaltene Gas zusammen, und es tritt Luft in den Hohlraum ein, deren Sauerstoffgehalt die Oberfläche des Lunkers oxydiert. Es bildet sich eine Schicht von Glühspan, der bei der Weiterverarbeitung durch Schmieden und Walzen das Aufeinanderschweißen der Innenflächen verhindert. Meist wird auch der Kohlenstoffgehalt bis zu einer gewissen Tiefe oxydiert. Ein typisches Beispiel für einen mangelhaft ver-

schweißten Lunker im Innern eines Schienenquerschnitts ist in Abb. 191 wiedergegeben.

Selbst wenn die Luft keinen Zutritt in das Innere des Lunkers hat, kann es vorkommen, daß dieser nicht verschweißt. Bei der Erstarrung sind die zuerst erstarrenden Mischkrystalle ziemlich frei von nichtmetallischen Einschlüssen (Desoxydationsprodukte, Sulfide u. dgl.), während die zuletzt übrig bleibende Mutterlauge mit diesen Verunreinigungen beladen ist. Nach beendigter Erstarrung bedecken letztere in Pulverform die Oberfläche des Lunkers. Die Gegenwart des Pulvers verhindert ebenfalls das Zusammenschweißen der Wände, und man kann auch in solchem Falle bei dem ausgewalzten Material die Lunkerstelle durch die angehäuften Einschlüsse noch nachweisen. Vielfach ist die Menge der in dem Lunker abgeschiedenen Desoxydationsprodukte so groß, daß sie den Kern des Walzproduktes ausfüllen. Es entsteht dann das sog. hohle Material (doppelte Bleche, spaltige Sägezähne u. dgl.). Daß es sich hierbei tatsächlich der Hauptsache nach um Anreicherungen von Desoxydationsprodukten handelt, ergibt sich aus ihrem meist hohen Gehalt an Manganoxydul. Ein von GOERENS untersuchtes Pulver aus weichem Flußeisen ergab folgende Zusammensetzung:

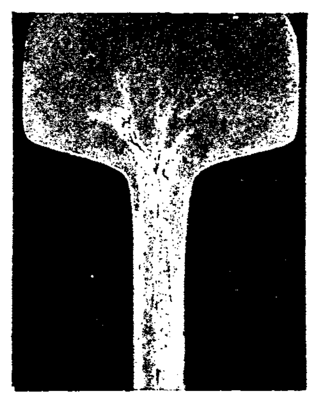


Abb. 191. Querschnitt einer Schiene, die aus einem Block gewalzt wurde, dessen Lunker nicht verschweißte.

FeO	26,1 %
MnO	64,0 %
SiO_2	3,8 %
CaO	1,2 %
P_2O_5	0,6 %
SO_3	0,7 %
Al_2O_3	0,2 %

Der hohe Gehalt an Manganoxydul beweist, daß die Entstehung des Pulvers mit der Manganreaktion in Zusammenhang steht.

2. Das Seigern.

Unter Seigern versteht man Entmischungen vor und während des Erstarrungsvorgangs, die zur Folge haben, daß in einer ursprünglich gleichmäßigen Legierung nach erfolgter Erstarrung Verschiedenheiten in der chemischen Zusammensetzung auftreten. Die nach beendigter Erstarrung infolge der Umwandlungen fester Lösungen eintretenden Entmischungen pflegt man nicht unter den Begriff der Seigerung einzuschließen.

Seigerungen im flüssigen Metall. Um die in dem Roheisen enthaltenen Verunreinigungen möglichst vollständig zu oxydieren, muß bei den Frischprozessen ein gewisser Überschuß an Sauerstoff angewendet werden, welcher sich in Form von Eisenoxydul im Metallbade löst. Durch die Wechselwirkung zwischen gelöstem Eisenoxydul und den ebenfalls gelösten Elementen Si, Mn, P, C bilden sich die festen und gasförmigen Oxydationsprodukte SiO_2, MnO, P_2O_5, CO. Der Schwefel wird durch oxydierende Wirkungen bei den in technischen Eisensorten in Betracht kommenden Konzentrationen nicht entfernt, reagiert dagegen, genügend Mangan vorausgesetzt, mit diesem nach der Gleichung $Mn + FeS = MnS + Fe$. Alle diese Reaktionen verlaufen niemals vollständig, sondern kommen je nach der Temperatur des Bades und der Konzentration der reagierenden Bestandteile nach einer gewissen Zeit praktisch zur Ruhe. Die im Metall unlöslichen Reaktionsprodukte müßten sich entsprechend ihrem geringeren *spez. Gew.* an der Oberfläche ansammeln; doch bleibt auch dieser Vorgang unbeendigt, so daß in allen Fällen gewisse Mengen von Oxyden und Sulfiden im Bade suspendiert bleiben. Der von dem Eisen aufgenommene, überschüssige Sauerstoff wird durch die dem Frischen folgende Desoxydation entfernt unter Bildung

weiterer Mengen von Oxyden, die zum Teil an die Oberfläche des Metallbades steigen, zum Teil in der Flüssigkeit zurückbleiben. Im geschmolzenen Zustande bildet demnach das Eisen keine klare Flüssigkeit, sondern sie ist getrübt durch nichtmetallische, mechanisch eingeschlossene Verunreinigungen, die weder durch den Erstarrungsvorgang noch durch die darauffolgende mechanische Formgebung entfernt werden können. In der flüssigen Masse suchen sie an die Oberfläche zu steigen, wodurch bereits vor der Erstarrung Ungleichmäßigkeiten in der Zusammensetzung hervorgerufen werden können. Im folgenden sollen sie kurz als Einschlüsse bezeichnet werden.

Seigerungen während der Erstarrung. Die hauptsächlichen Entmischungen treten während des Erstarrungsprozesses ein.

Wie auf S. 140 näher beschrieben, wird die Erstarrung durch die Abscheidung von Mischkrystallen eingeleitet, deren Kohlenstoffgehalt niedriger ist als derjenige der zurückbleibenden Schmelze. So ist z. B. der Kohlenstoffgehalt der zuerst abgeschiedenen Mischkrystalle bei einem Stahl mit 0,5% *C* nur etwa halb so groß wie derjenige der flüssigen Lösung. Es muß also durch den Ausgleich während der weiteren Erstarrung der *C* der ursprünglich abgeschiedenen Krystalle ungefähr verdoppelt werden. Wesentlich größer sind diese Konzentrationsunterschiede beispielsweise bei *P*. Vergleicht man die Lage der Liquidus- und Soliduslinie des Systems *Fe-C* (Abb. 96, S. 140) mit derjenigen des Systems *Fe-P* (Abb. 104, S. 145), so sieht man, daß bei dem letzteren der Abstand zwischen der Solidus- und der Liquiduslinie wesentlich größer ist als bei ersterem. So scheiden sich aus einer Lösung mit 0,5% *P* zunächst Mischkrystalle aus, deren Phosphorgehalt nur etwa 0,1% beträgt. Es muß also bei dem nachfolgenden Ausgleich durch Diffusion der Phosphorgehalt der ursprünglichen Mischkrystalle auf den 5fachen Betrag erhöht werden. Es ist klar, daß derartig große Konzentrationsunterschiede nur bei sehr erheblicher Diffusionsgeschwindigkeit und langer Dauer ausgeglichen werden können. Wenn nun die Abkühlung zu rasch vor sich geht, so kann es vorkommen, daß die zuerst abgeschiedenen Mischkrystalle sich mit den später abgeschiedenen, konzentrierteren nicht mehr ausgleichen können und der Aufbau des gesamten Materials heterogen wird. Während die Diffusionsgeschwindigkeit des *C* im allgemeinen genügend groß ist, um nach Erstarrung der Schmelze eine einigermaßen gleichmäßige Verteilung des *C* zu sichern, ist dies für den *P* meist nicht der Fall. Ausführliche Untersuchungen hierüber sind von Wüst und Felser (*Metallurgie* 7, 363) an Flußeisenblöcken angestellt worden, und es hat sich ergeben, daß bei dem Gießen eines Blockes von 1000 *kg* Gewicht die Konzentrationen zwischen dem Material am Rande und in der Mitte des Blockes folgende Unterschiede aufwiesen.

Entmischungen in einem Block von 1000 *kg*:

	C	*Mn*	*P*	*S*
Rand	0,070	0,52	0,054	0,025
Mitte	0,072	0,56	0,096	0,061

Diese Zahlen beweisen, daß sich die Entmischungen im wesentlichen auf *P* und *S* erstrecken.

Nachweis von Einschlüssen. Um Einschlüsse in einem Metall nachzuweisen, empfiehlt es sich, polierte, ungeätzte Schliffe unter dem Mikroskop abzusuchen. Da durch unvorsichtiges Polieren häufig dünne Metallschichten über die Einschlüsse herübergezogen werden, wodurch diese verdeckt werden, ätzt man nach dem ersten Polieren die Proben leicht mit Pikrinsäure an und poliert hierauf nochmals ab. Durch die Ätzwirkung wird das dünne Häutchen entfernt und der Einschluß bloßgelegt. Man darf das Ätzen nicht zu lange fortsetzen, da dort, wo sich nichtmetallische Verunreinigungen abgeschieden haben, der Angriff besonders stark erfolgt, so daß bei zu langem Ätzen die betreffenden Stellen größer erscheinen, als sie in Wirklichkeit sind. Als ein Beispiel für das Vorkommen von Einschlüssen ist in Abb. 192 das Gefüge eines stark sauerstoffhaltigen Eisens wiedergegeben.

Nicht immer genügt es, die Form und Verteilung der Einschlüsse im Stahl zu bestimmen. Häufig ist es erforderlich, die Art ihrer Zusammensetzung zu ermitteln.

Ein Verfahren (nach CAMPBELL und COMSTOCK) zur Bestimmung der Art der verschiedenen nichtmetallischen Einschlüsse besteht in der aufeinanderfolgenden Anwendung einer Reihe von Ätzflüssigkeiten. Als weitere Unterscheidungsmerkmale werden die Farbe und die Form der Einschlüsse und ihr Verhalten beim Polieren benutzt (Werkstoffhandbuch *Stahl u. Eisen* 1927, V. 11).



Abb. 192. Oxydeinschlüsse im Stahl. Heller Bestandteil: Ferrit; dunkle Felder: Perlit. Im Ferrit Einschlüsse.

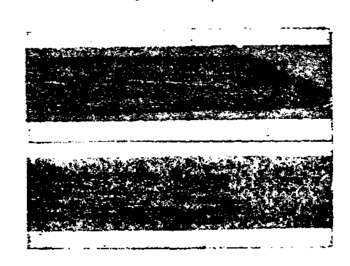


Abb. 193. Schwefeleinschlüsse in Flußeisenblech, festgestellt mittels BAUMANNscher Schwefelprobe.

Nachweis von Schwefelseigerungen. Eine außerordentlich praktische und einfache Methode ist die BAUMANNsche Schwefelprobe (*Metallurgie* 3, 416).

Das Verfahren wird in folgender Weise ausgeführt: Ein Stück Bromsilberpapier wird in eine verdünnte Schwefelsäurelösung (1 Tl. *konz.* Schwefelsäure vom *spez. Gew.* 1,84 auf 60 bis 100 Tl. Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur eingetaucht und mit der Schichtseite auf die zu untersuchende Eisenprobe aufgelegt. Man läßt das Papier etwa 10" auf der Oberfläche liegen und zieht dann vorsichtig ab. An den Stellen, wo eine Anreicherung an Sulfiden stattgefunden hat, bildet sich eine schwarze Färbung des Bromsilberpapiers. In Abb. 193 ist das Ergebnis einer BAUMANNschen Schwefelprobe von 2 Flußeisenblechabschnitten wiedergegeben, u. zw. entstammt der obere Bildteil, welcher starke Seigerung zeigt, dem Kopf des Blockes, während das im unteren Bildteil dargestellte Blechstück dem Fuß des Blockes entnommen worden ist.

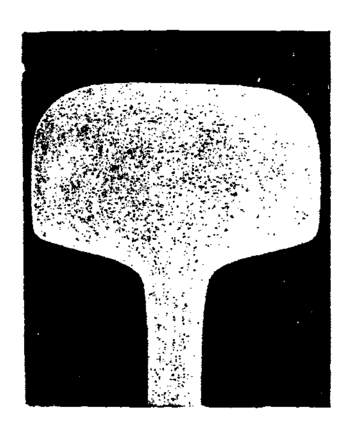


Abb. 194. Querschnitt einer schwach geseigerten Schiene (Kupfer-Ammoniumchlorid-Ätzung).

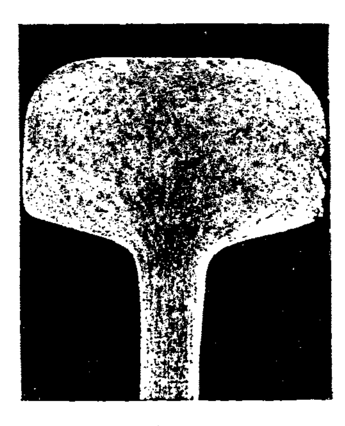


Abb. 195. Querschnitt einer stark geseigerten Schiene (Kupfer-Ammoniumchlorid-Ätzung).

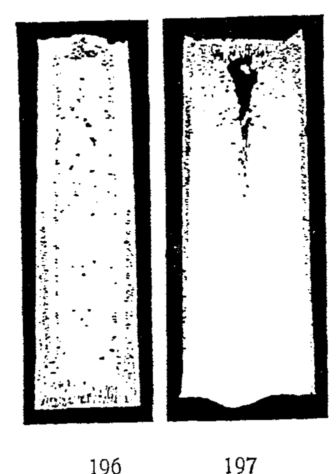
Nachweis von Phosphorseigerungen. Phosphorseigerungen werden nach HEYN (*Mitt. Materialprüf. Amt Berlin-Dahlem* 24, 253) durch 8%ige Kupfer-Ammoniumchlorid-Lösung nachgewiesen.

Bei der Ausführung verfährt man in der Weise, daß man die entsprechend vorgeschliffene Probe, mit der zu untersuchenden Fläche nach oben gerichtet, in ein flaches Gefäß bringt, in welchem sich die Kupfer-Ammoniumchlorid-Lösung befindet. Man läßt die Lösung, unter leichtem Schütteln, während einiger Zeit (10—30") einwirken und spült dann unter einem kräftigen Wasserstrahl die überschüssige Lösung und gleichzeitig das abgeschiedene Kupfer mit Hilfe des Fingers oder eines Wattebausches ab. Die phosphorreichen Stellen erscheinen bronzeartig gefärbt, die kohlenstoffreichen rein grau bis schwarz. In den Abb. 194 und 195 sind Beispiele von Kupfer-Ammoniumchlorid-Ätzungen wiedergegeben.

3. Die Gaseinschlüsse.

Das geschmolzene Eisen löst Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff auf. Während der Abkühlung des flüssigen Metalls, ganz besonders aber während der Erstarrung, nimmt die Löslichkeit für die Gase ab, und es werden entsprechende Gasmengen frei. Die Menge der Gase ist sehr verschieden. Durch Zusatz von *Si, Al, Ti* und anderen Stoffen kann man einen beträchtlichen Teil der im flüssigen Stahl enthaltenen Gase binden und dadurch blasenfreie, dichte Güsse erzielen (ruhig vergossener Stahl). Im anderen Falle sammeln sich die Gasblasen zum Teil zwischen den von den abkühlenden

Wänden aus ins Innere hineinwachsenden Krystallen an und finden sich in dem erstarrten Block vor (unruhig vergossener Stahl). Beispiele für das Vorkommen von Randblasen sind in den Abb. 196 und 197 wiedergegeben. Es handelt sich in diesen Fällen um weiches bzw. mittelhartes Flußeisen, welches in Metallformen (Kokillen) gegossen wurde und darin erstarrte. Die Photographien stellen den Längsschnitt der bis zur Mitte abgehobelten Blöcke dar. Man erkennt, daß ein erster Kranz von Blasen sich in unmittelbarer Nähe des Randes befindet. Diese Hohlräume werden daher auch mit dem Namen Randblasen bezeichnet. Ein anderer Teil der Gasblasen ist in Abb. 196 unregelmäßig durch den ganzen Block verstreut.



196 197

Abb. 196. Weiches Flußeisen mit Gasblasen.

Abb. 197. Mittelhartes Flußeisen mit Gasblasen und Lunker.

Diese Hohlräume sind mit den aus dem Metall abgeschiedenen Gasen angefüllt. Da letztere einen Überschuß an Kohlenoxyd und Wasserstoff enthalten, bleiben die Innenflächen der Gashohlräume blank und verschweißen bei der folgenden mechanischen Formgebung, wie dies durch direkte Versuche bestätigt worden ist. Stehen die Gashohlräume jedoch, wie bei dem in Abb. 197 dargestellten Fall, mit der äußeren Atmosphäre in Verbindung, so dringt Luft ein, die Oberflächen der Gashohlräume werden oxydiert, sie verschweißen nicht bei dem darauffolgenden Auswalzen und geben eine rissige, unsaubere Oberfläche, wie sie in Abb. 195 oben rechts zu beobachten ist. Wenn bei der Herstellung des Flußeisens die Abscheidung von Gasen nicht zu vermeiden ist, so muß darauf geachtet werden, daß zwischen der Blockform und den Randblasen eine genügend starke, porenfreie Metallschicht verbleibt, die das Eindringen von Luft verhindert.

4. Die Gießverfahren.

Der fertige, in der Gießpfanne befindliche Stahl muß in eine provisorische Form, die sog. Blöcke oder Rohblöcke, übergeführt werden, die nach beendigter Erstarrung weiterverarbeitet werden. Zu diesem Zwecke gießt man den Stahl in sog. Kokillen, d. h. starkwandige Formen aus Gußeisen oder Stahl, in denen das Metall erstarrt. Man unterscheidet den Guß von oben und den Guß von unten, je nachdem das flüssige Metall ohne weiteres von oben in die Kokillen gegossen oder von unten mittels eines Trichters eingeführt wird. Abb. 198 und 199 zeigen schematisch die beiden Verfahren.

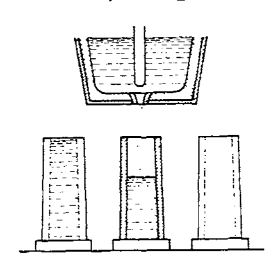
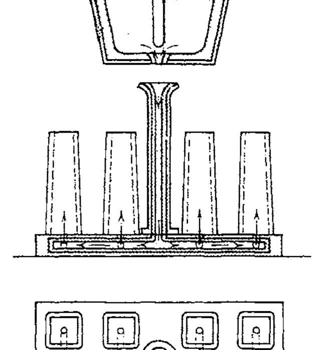


Abb. 198. Schematische Darstellung des Gießens von oben.



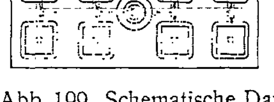


Abb. 199. Schematische Darstellung des Gießens von unten (steigender Guß).

Beim Guß von oben wird die Kokille auf eine starke Unterlagsplatte aus Gußeisen aufgestellt und durch Heben des Pfannenstopfens der flüssige Stahl in die Kokille einlaufen gelassen. Sobald eine Kokille gefüllt ist, wird durch Senken des Stopfens der Strahl unterbrochen und durch Verschieben der Gießpfanne oder der Kokillen der nächste Block gegossen. Bei dem Guß von unten werden, wie dies in Abb. 199 schematisch angedeutet ist, mehrere Kokillen auf einer gemeinschaftlichen Platte, der sog. Gespannplatte, aufgestellt. Von einem mittleren Einguß aus führen Kanäle aus feuerfesten Steinen zu den einzelnen Kokillen. Der Stahl wird in den Trichter eingegossen und steigt allmählich in den sämtlichen Kokillen auf.

5. Die Mittel zur Erzielung guten Ausbringens der Güsse.

Die Hohlräume im Stahl sind entweder auf Lunker oder auf Gaseinschlüsse zurückzuführen. Um erstere unschädlich zu machen, ist es notwendig, daß in dem Maße, wie das Metall infolge der Erstarrung schwindet, flüssiges Metall nachfließen kann. Ein einfaches Mittel hierzu ist langsames Gießen eines möglichst wenig über den *Schmelzp.* überhitzten Stahles; in diesem Falle erstarrt bereits während des Gießens ein erheblicher Teil, und die hierdurch entstehende Volumenverminderung wird in dem Maße, wie sie entsteht, durch flüssiges Metall ausgeglichen. Indessen läßt sich dieses einfache Mittel nur in beschränktem Umfang anwenden, da bei zu langsamem Gießen das Metall in der Gießpfanne ebenfalls zu erstarren beginnt und Pfannenschalen bildet. Ein weiteres Mittel, den Umfang des Lunkers zu verkleinern, besteht in der Anwendung eines verlorenen Kopfes. Zu diesem Zweck setzt man in den oberen Teil der Kokille (vgl. Abb. 200) eine Schutzwand F aus feuerfestem Material ein, wodurch der Kopf des Blockes länger flüssig bleibt als der untere Teil, der unmittelbar mit der Kokillenwand in Berührung steht. In dem Maße, wie der untere Blockteil schwindet, fließt aus dem flüssigen Oberteil Stahl nach, so daß nach endgültiger Erstarrung der ganze Hohlraum sich in dem verlorenen Kopf $ABCD$ befindet, der später abgetrennt werden kann. Bei sehr schweren Blöcken, die an und für sich langsam erstarren, würde trotz der Anwendung der feuerfesten Wandung F der verlorene Kopf zu rasch fest werden. In solchen Fällen wird der obere Teil nach dem RIEMERschen Verfahren durch Gebläse warm gehalten. Zu diesem Zweck kann auch Zusatz von Thermit oder elektrische Heizung dienen.

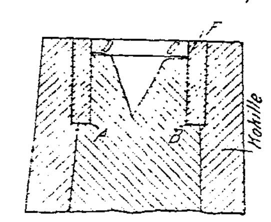


Abb. 200. Verminderung des Lunkers durch Anwendung eines verlorenen Kopfes.

Ein weiteres Mittel ist das von HARMET erfundene Pressen der Blöcke. In dem Maße, wie die Erstarrung fortschreitet und eine Volumverminderung eintritt, wird von oben und unten durch Stempel der Block hydraulisch zusammengepreßt.

Wenn sich während der Erstarrung Gashohlräume bilden, so wirken diese der Lunkerbildung entgegen; bei besonderer Geschicklichkeit gelingt es, die Chargenführung derart zu gestalten, daß der Gesamtraum der Gasblasen ungefähr dem Lunker entspricht, so daß letzterer nicht auftritt (Beispiel Abb. 196).

XIV. Die Windfrischverfahren.

1. Roheisenmischer.

Die praktische Durchführung der Windfrischverfahren ist in hohem Maße davon abhängig, in welchem Grade das Roheisen in bezug auf Temperatur und Zusammensetzung von einer Charge zur anderen gleichmäßige Beschaffenheit besitzt. Würde man die Abstiche der Hochöfen ohne weiteres in die Konverter überführen, so könnte nur dann ein geregelter Betrieb aufrechterhalten werden, wenn sämtliche Hochöfen durchaus gleichen Gang besäßen. Da dies nicht zu erreichen ist, werden zwischen Hochofen und Stahlwerk große Behälter eingeschaltet, in denen die Mischung der einzelnen Roheisenabstiche erfolgt und denen dann die für das Stahlwerk bestimmten Roheisenmengen in hinreichender Gleichmäßigkeit entnommen werden. Der Mischer muß so groß bemessen sein, daß er mehrere Abstiche des Hochofens aufnehmen kann, so daß an das Stahlwerk stets ein Eisen von gleicher oder wenig schwankender Zusammensetzung geliefert werden kann. Ein weiterer Vorteil des Mischers besteht darin, daß ein großer Prozentsatz des im Eisen enthaltenen Schwefels durch Bindung an Mangan abgeschieden wird (bis 45%). Wenn die Mischer geheizt werden, so kann endlich dem Frischprozeß schon hier vorgearbeitet werden (Vorfrischmischer). Diese letzte Möglichkeit ist die Ursache, weshalb der geheizte Mischer mehr und mehr an Boden gewinnt.

In bezug auf Ofenform und Lagerung unterscheidet man Kippmischer und Rollmischer.

Der Kippmischer (Abb. 201) ist ein birnenförmiges Gefäß, das durch einen hydraulischen Zylinder um den Auflagerpunkt gedreht werden kann. Das Roheisen wird mittels einer auf einem Wagen vom Hochofen kommenden Transportpfanne in die an der oberen Seite befindliche Eingußschnauze eingefüllt und durch die Ausgußschnauze an der Birnenspitze in einen zum Stahlwerk fahrenden zweiten Roheisenwagen entleert. Kippmischer haben den Nachteil, daß für die Ausmauerung wegen der ungleichmäßigen Birnenform eine große Zahl teurer Formsteine nötig ist. Ferner sind die Kippmomente erheblich, da die Ausgußseite auch bei leerem Mischer leichter sein muß als die Eingußseite, damit der Mischer jederzeit in die Anfangsstellung zurückgeht. Infolgedessen werden die Plungerdurchmesser trotz der Anwendung hoher Wasserdrücke von 20—40 *Atm.* unverhältnismäßig groß (700 bis 1000 *mm* Durchmesser). Auch die Beheizung macht Schwierigkeiten. Aus diesen Gründen werden Kippmischer nicht über 200—300 *t* Fassungsvermögen gebaut.

Rollmischer (Abb. 202) sind längliche Gefäße mit kreis- oder kreissegmentförmigem Querschnitt. Der Mischerkörper ist ein starkwandiger Blechmantel, der wie bei allen Mischerformen fast stets basisch ausgekleidet ist. Nur dort, wo der Mischer als Sammelgefäß für Eisengießereien dient, kommt eine saure Ausmauerung in Frage.

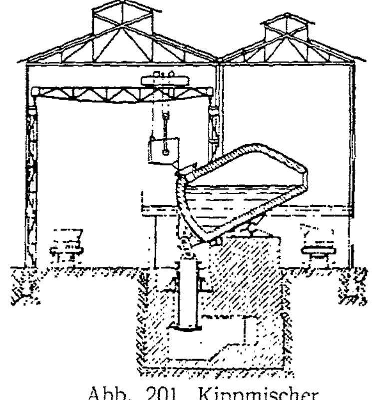
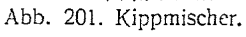



Abb. 201. Kippmischer.

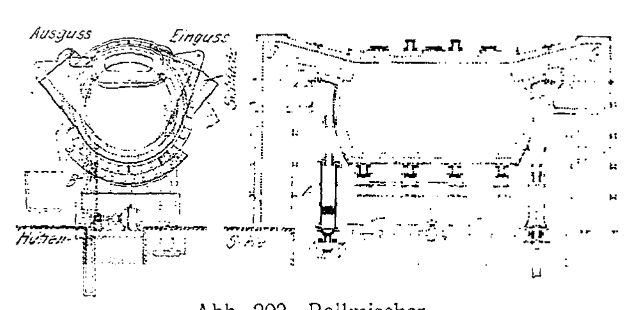


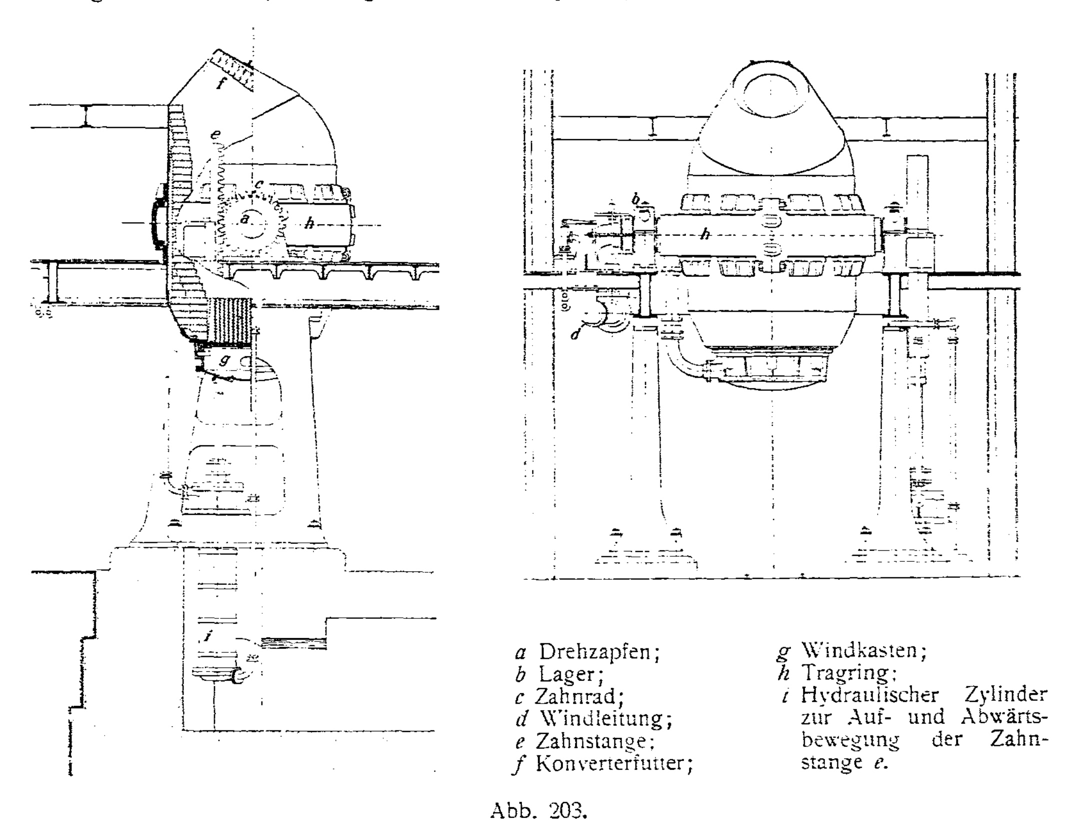
Abb. 202. Rollmischer.
A Hydraulischer Antrieb, oszillierender Zylinder; *B* elektrischer Antrieb mit fester Führung; *G* Gaseintritt; *L* Lufteintritt.

Wenn es sich hauptsächlich um das Sammeln großer Roheisenmassen (500 bis 2000 *t*) handelt, verwendet man Zylindermischer; soll aber im Mischer vorgefrischt werden, so wählt man flachere, segmentartige Formen (Flachherdmischer bis 750 *t*). Das Blechgefäß ist von 2 oder 3 kräftigen Stahlgußkränzen umgeben, die auf Rollenlagern ruhen. Das Kippen erfolgt entweder hydraulisch oder elektrisch. In Abb. 202, die einen geheizten 750-*t*-Mischer darstellt, sind beide Antriebsarten vorgesehen. Der Preßwasserzylinder *A* ist drehbar gelagert, so daß er der Bewegung der Kolbenstange folgen kann. Beim elektrischen Antrieb wird die Energie des Motors durch 2 Schneckenrädervorgelege auf eine vertikale Schraubenspindel übertragen, die einen in dem Rahmen *B* geführten Kreuzkopf trägt. Mit dem Kreuzkopf verbunden ist eine Kurbelstange, die an einem Bolzen des Mischergefäßes angreift.

Gegenüber den Kippmischern haben die Rollmischer den Vorteil, daß sie mit größeren Einsätzen, bis zu 2000 *t*, arbeiten können, auch bei großen Abmessungen wegen der Zylinderform eine genügende Steifigkeit besitzen, billiger und leichter auszumauern sind und einen geringeren Kraftaufwand zum Kippen benötigen, da sich der Schwerpunkt stets von selbst unter den Drehpunkt einstellt. Endlich ist eine sachgemäße Heizung nur beim Rollmischer möglich und wird auch in den meisten Fällen ausgeführt. Abb. 202 gibt eine Brennerkonstruktion wieder, bei der Gas *G* (Generator-, Hochofen- oder Koksofengas) ohne Vorwärmung in den Ofen einströmt, während die Luft *L* in Regeneratorkammern vorgewärmt wird.

2. Konverter.

Der Gedanke, das Frischen von Roheisen in der Weise zu bewirken, daß durch das geschmolzene Metallbad gepreßte Luft hindurchgeleitet und die hierbei infolge der Oxydation freiwerdende Wärmemenge zum Flüssighalten des Metallbades verwendet wird, ist auf BESSEMER zurückzuführen. Im Jahre 1855 ließ er sich sein Verfahren patentieren, das nach anfänglichen Mißerfolgen durch den Schweden GÖRANSON zu dauerndem Erfolg geführt wurde. Zur Ausführung des Verfahrens wird das flüssige Roheisen in einen mit kieselsäurereicher feuerfester Masse ausgekleideten Behälter, den sog. Konverter oder die Birne, eingeführt und durch den durchlöcherten Boden oder seitlich Wind durchgepreßt. Unter diesen Umständen läßt sich die Oxydation von Silicium, Mangan und Kohlenstoff herbeiführen, nicht aber diejenige des Phosphors. Dieser kann nur dann oxydiert werden, wenn eine stark kalkhaltige basische Schlacke vorhanden ist, um die gebildete Phosphorsäure zu binden. Die Anwendung einer kalkreichen Schlacke ist jedoch nicht möglich bei einer kieselsäurereichen Auskleidung des Konverters, da infolge der hohen Temperatur, die bei diesem Prozeß zur Anwendung



a Drehzapfen; *b* Lager; *c* Zahnrad; *d* Windleitung; *e* Zahnstange; *f* Konverterfutter; *g* Windkasten; *h* Tragring; *i* Hydraulischer Zylinder zur Auf- und Abwärtsbewegung der Zahnstange *e*.

Abb. 203.

gelangt, das Futter in kürzester Zeit zerstört würde. Die Herstellung eines den erforderlichen Ansprüchen genügenden basischen Futters gelang den Erfindern THOMAS und GILCHRIST im Jahre 1878. Sie ermöglichten hierdurch die Anwendung einer hochbasischen Schlacke durch Zusatz von gebranntem Kalk zu dem zu frischenden Roheisen und sicherten damit die Entphosphorung des letzteren. Allerdings ist es notwendig, ein siliciumarmes Roheisen zu verwenden, damit die Schlacke genügend basisch bleibe, dafür muß aber der Phosphorgehalt hoch genug sein, um die erforderliche Wärmemenge während der Durchführung des Prozesses zu liefern.

Der Konverter (Abb. 203) besteht aus einem birnenförmigen Gefäß mit feuerfestem Futter *f*, das zur Aufnahme des flüssigen Metallbades und der Schlacke bestimmt ist. Um den Blechmantel legt sich ein Tragring *h* aus Stahlgußsegmenten, die mit den Drehzapfen *a* fest verschraubt sind, oder auch aus einteiligem Ring mit eingesetzten Zapfen. Der eine der beiden Zapfen, die auf gußeisernen Ständern in Rotgußlagern ruhen, trägt ein Zahnrad *c*, das in eine hydraulisch angetriebene Zahnstange *e* eingreift und die Drehung der Birne bewirkt. Durch den anderen, hohl ausgebildeten Zapfen tritt der von einem Gebläse eingeführte Wind in die am Blechmantel heruntergeführte Windleitung und gelangt in den Windkasten *g*, von dem aus die Verteilung des Windes in das flüssige Metallbad durch eine große Zahl

feiner Luftkanäle erfolgt. Diese Kanälchen befinden sich in dem Konverterboden, der meist in einer besonderen Anlage hergestellt und fertig in die ausgemauerte Birne hineingeschoben wird. Als Absperrorgane für die Windleitung kommen Doppelsitzventile zur Anwendung, die durch weiche Kupferplatten abgedichtet sind. Um die Bildung eines explosiblen Gasgemisches bei abgestellter Windleitung durch zurückströmende Gase zu vermeiden, wird zwischen Absperrventil und Windkasten ein Sicherheitsventil eingebaut, das sich automatisch öffnet, wenn das Windventil geschlossen wird.

Das Einfüllen des Roheisens und Abgießen von Schlacke und Flußeisen erfolgt bei waagrechter Stellung der Birne, so daß flüssige Massen nicht in die Windkanäle des Konverterbodens eindringen können. Während der Aufwärtsbewegung des Konverters wird das Gebläse angestellt, und jetzt verhindern die Windstrahlen, die unter Druck durch Metall und Schlacke hindurchblasen, daß Metall in die Kanäle einfließt. Dieser Druck ist so stark, daß große Massen von Metall und Schlacke nach oben geschleudert werden, deren Verlust nur durch eine angemessene Höhe des freien Raumes über der Metalloberfläche vermieden werden kann. Trotzdem wird ein Teil der flüssigen Materialien aus der Öffnung ausgeworfen (Konverterauswurf) und bildet Ansätze im Konverterkamin, die von Zeit zu Zeit entfernt werden. Ein anderer Teil setzt sich an der Mündung der Birne fest und bildet die sog. Konverterbären, deren Beseitigung ebenfalls nach einer gewissen Betriebszeit notwendig wird. Zu diesem Zwecke wird die Birne entweder in horizontale Lage gekippt, und die Bären werden mit Hilfe langer Stangen abgestoßen, oder man dreht den Konverter um 180^0, so daß die Mündung nach unten zeigt, und drückt mit Hilfe des hydraulischen Bodeneinsetzwagens, der einen geeigneten Aufsatz erhält, die Ansätze ab.

Die Kippbewegung wird durch Druckwasser bewirkt. Durch Anheben des Kolbens bewegt die mit der Kolbenstange fest verbundene Zahnstange das Ritzel, so daß eine Drehung der Birne eintritt. Die Steuerung des Druckzylinders erfolgt durch ein Vierwegeventil, das Verbindungen der Zu- und Abflußleitung mit dem Zylinderraum über und unter dem Kolben ermöglicht.

Ausmauerung. Das Mauerwerk soll der chemischen und thermischen Einwirkung von Metall und Schlacke möglichst lange Widerstand leisten. Beim basischen Verfahren kommen nur CaO- und MgO-haltige Rohstoffe in Frage. Kalk selbst eignet sich nicht, weil er infolge seiner starken Neigung zur Wasseraufnahme nicht aufbewahrt werden kann. Reine Magnesia scheidet wegen ihres hohen Preises aus. Das ausschließlich für die basische Ausmauerung angewendete Material ist der Dolomit, ein Calcium-Magnesium-Carbonat, der in noch zu besprechender Weise vorbereitet wird. Das saure Futter besteht aus Quarz, der fein gemahlen und mit einem geringen Zusatz von Ton als Bindemittel zu Steinen geformt und gebrannt wird. Die Abnutzung des Mauerwerks beim sauren Verfahren ist wesentlich geringer als beim basischen, weshalb hier besondere Anlagen zur Herstellung des feuerfesten Materials fehlen. Nur der Boden ist durch die Einwirkung des Eisenoxyds, welches sich an den Winddüsen bildet, stärkerem Verschleiß ausgesetzt.

In der Regel stehen mehrere Konverter nebeneinander und werden abwechselnd betrieben. Während der eine bläst, wird ein zweiter beschickt oder entleert und ein dritter und vierter sind in Reparatur oder werden angeheizt. Die sämtlichen Steuerapparate aller Konverter sowohl für die Windventile als auch die Kippzylinder sind häufig auf einer Bühne vereinigt, von der aus die gesamte Anlage überschaut werden kann. Diese Steuerbühne liegt dann den Birnen gegenüber und muß gegen Funkenauswurf geschützt sein, so daß der Steuermann auch während des Kippens, das mit einem starken Funkenregen verbunden ist, nicht belästigt wird.

Für die Abmessungen der Konverter ist naturgemäß in erster Linie das Einsatzgewicht maßgebend. In der folgenden Tabelle sind die üblichen Hauptabmessungen basischer Konverter für verschiedene Einsatzgewichte angegeben (nach HÜTTE, Taschenbuch für Eisenhüttenleute).

Einsatz	15	20	25	30	35 *t*
Lichter Durchmesser	3000	3300	3600	3900	4100 *mm*
Höhe	5800	6200	6700	7000	7500 „
Bodenplattendurchmesser	1500	1800	2100	2400	2500 „
Weite der Mündung	1200	1350	1600	1900	2000 „

Bei sauren Konvertern kommt man mit einem geringeren Rauminhalt aus als bei basischen, weil beim sauren Prozeß die Schlackenmengen geringer sind als beim basischen, bei dem sie etwa $^3/_4$ des Metallvolumens ausmachen.

3. Das basische Windfrischverfahren: THOMAS-Prozeß.

a) Metallurgischer Verlauf des THOMAS-Prozesses. Während die Oxyde des Siliciums und Mangans, wenn diese allein in dem Roheisen enthalten sind, keiner besonderen Zusätze bedürfen, um als Schlacke aus dem Metallbade auszutreten, muß die Phosphorsäure von einer hinreichenden Kalkmenge gebunden werden, damit die Entphosphorung des Metallbades möglich sei. Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß genügend Kalk vorhanden sein muß, um ein Tetraphosphat, 4 CaO, P_2O_5, zu bilden. Die erforderliche Kalkmenge wird durch Zusatz von gebranntem Kalk eingeführt, u. zw. muß der zur Bildung eines entsprechenden Calciumsilicats nötige Kalk außer dem zur Bindung von Phosphorsäure bestimmten hinzugefügt werden. Bevor die allgemeinen Gesichtspunkte für die Durchführung des THOMAS-Prozesses zur Erörterung gelangen, sei zunächst ein Beispiel für seinen metallurgischen Verlauf dargestellt.

Beispiel. Verlauf einer THOMAS-Charge (nach WÜST und LAVAL, Mitt. eis. Aachen 3, 1). Die Roheisenmenge betrug etwa 11 *t*, der Kalkzusatz 1760 *kg*. Zur Ermittlung des metallurgischen Verlaufs eines Frischprozesses werden nach bestimmten Zeitabschnitten Proben von Metall, Schlacke und Gas entnommen und ihre Zusammensetzung bestimmt. Zur graphischen Darstellung verwendet man ein Koordinatensystem mit der Zeit als Abszisse und den Zusammensetzungen als Ordinaten.

Die Veränderungen des Metallbades. In Abb. 204 sind die Veränderungen eingetragen, welche die Zusammensetzung des Metallbades erfährt. Die nachstehende Tabelle 1 enthält die Zahlenwerte, aus denen die verschiedenen Kurven von Abb. 204 konstruiert wurden.

Tabelle 1. Beispiel für die Veränderungen des Metallbades während der Durchführung des THOMAS-Prozesses.

Blasezeit in Minuten	Nummer der Metallprobe	C	Si	Mn	P	S
	Roheisen	3,42	0,83	1,06	1,789	0,092
2′	1	3,23	0,020	0,54	1,785	0,073
4′	2	2,85	0,012	0,39	1,633	0,086
6′15″	3	1,85	0,008	0,26	1,586	0,095
8′15″	4	0,92	0,009	0,24	1,526	0,091
10′	5	0,025	0,007	0,18	1,386	0,107
12′15″	6	0,014	0,008	0,24	0,134	0,062
13′45″	7	0,014	0,007	0,18	0,041	0,043
14′15″	8	0,014	0,007	0,16	0,029	0,034
	Fertigstahl	0,16	0,007	0,26	0,050	0,040

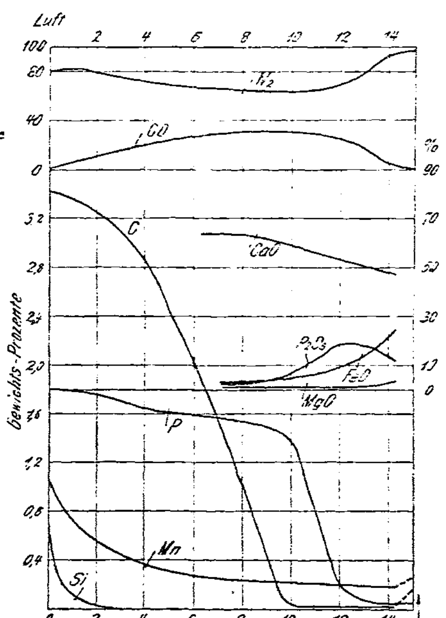


Abb. 204. Metallurgischer Verlauf des THOMAS-Prozesses (WÜST und LAVAL).

Das Silicium (Kurve Si) verbrennt sofort nach den ersten Minuten bis auf geringe Spuren. Gleichzeitig verbrennt auch ein großer Teil des Mangans (Kurve Mn). Nach 2′ ist der Mangangehalt auf die Hälfte gesunken, um während des weiteren Verlaufs des Blasens nur noch eine geringe weitere Abnahme zu erfahren. Die anfängliche rasche Verminderung hängt offenbar insofern mit der Siliciumverbrennung zusammen, als die gebildete Kieselsäure sich mit einer starken Base zu sättigen sucht. Der Kalk kann als solche zunächst nicht dienen, da er ungeschmolzen auf der Badoberfläche schwimmt und nur

wenig mit der Kieselsäure in Berührung treten kann; auch ist die Temperatur noch so niedrig, daß die Bildung eines Calciumsilicats nur langsam erfolgen würde. Dagegen ist das im Metallinnern gebildete Manganoxydul wohl geeignet, sich mit der Kieselsäure zu verschlacken, umsomehr, als die Mangansilicate sehr leichtflüssig sind. Solange also durch die Verbrennung des Siliciums Kieselsäure gebildet wird, oxydiert sich das Mangan in gleichem Maße, um sofort langsamer zu verbrennen, sobald das Silicium aus dem Metallbade verschwunden ist. Der Kohlenstoff (Kurve *C*) vermindert sich in den ersten Minuten – während der Oxydation des Siliciums – langsam, dann aber sehr rasch, um nach etwa 10′ bis auf wenige hundertstel Prozente zu sinken. Während der Kohlenstoffverbrennung entweichen erhebliche Mengen von Kohlenoxyd, die sich an der Konvertermündung entzünden und eine lang herauslodernde, blau umsäumte Flamme bilden. Das Ende der Kohlenstoffverbrennung zeigt sich durch eine plötzliche Verkürzung der Flamme an. Der Phosphor (Kurve *P*) sinkt anfänglich nur wenig. Immerhin vermindert sich während der ersten 10′ sein Gehalt von 1,8 auf 1,4%. Erst nachdem der Kohlenstoff vollkommen oxydiert ist, setzt die Phosphorverbrennung energisch ein, und es genügen wenige Minuten Nachblasen, d. h. Windeinführung nach beendigter Kohlenstoffverbrennung, um den Phosphor bis auf einige hundertstel Prozente zu entfernen. Die gegenseitige Lage der Phosphor- und Kohlenstoffkurven ist kennzeichnend für den THOMAS-Prozeß. Selbst das Tetracalciumphosphat ist unter den vorliegenden Bedingungen noch verhältnismäßig leicht reduzierbar durch Reduktionsmittel, wie Silicium und Kohlenstoff. Solange also noch Kohlenstoff im Metall enthalten ist, kann eine wirksame Entphosphorung nicht eintreten, da der Kohlenstoff das Calciumphosphat immer wieder reduzieren würde.

Die Veränderungen des Schlackenbades. In Tabelle 2 sowie in der entsprechenden Kurve auf Abb. 204 sind die Veränderungen dargestellt, die das Schlackenbad während des Frischens erfährt. Während der ersten 10–12′ findet sich noch keine eigentliche Schlacke vor, sondern der nichtmetallische Teil des Bades besteht aus Kalkstückchen, die von einer kleinen Menge geschmolzener Schlacke umgeben sind. In dem Maße, wie die Temperatur durch die Entphosphorung steigt und der *Schmelzp.* des Kalkes infolge der Aufnahme von Phosphorsäure sinkt, wächst die Menge der geschmolzenen Schlacke. Der Kalkgehalt (Kurve *CaO*) bleibt zunächst unverändert, um abzunehmen, sobald durch die Oxydation des Phosphors die Gesamtschlackenmenge zunimmt. Der Gehalt an Phosphorsäure verändert sich in den ersten 10′ nur wenig, um dann rasch zuzunehmen, einen Höchstwert zu erreichen und weiterhin etwas zu sinken.

Tabelle 2.
Beispiel für die Veränderung des Schlackenbades während der Durchführung des THOMAS-Prozesses.

Blasezeit in Minuten	Nummer der Schlackenprobe	MnO	Al_2O_3	MgO	P_2O_5	SiO_2	CaO	CaS	FeO	Rest (CO_2+H_2O)
2′	I	3,75	0,27	0,52	0,66	8,00	68,30	0,37	1,31	16,10
4′	II	5,72	0,33	0,81	2,26	8,80	65,10	0,42	2,64	12,81
6′ 15″	III	4,74	0,34	0,64	2,87	6,89	63,00	0,53	2,90	17,31
8′ 15″	IV	4,26	0,51	0,86	2,81	6,90	63,68	0,50	3,30	16,59
10′	V	5,50	0,64	0,91	6,36	12,10	58,80	0,72	4,64	7,58
12′ 15″	VI	4,86	0,70	0,98	19,64	8,74	52,46	0,56	10,24	0,25
13′ 45″	VII	4,72	0,72	2,81	14,80	6,34	49,88	0,18	19,20	0,61
14′ 15″	VIII	4,23	0,57	2,89	11,57	6,05	47,82	0,18	25,58	0,86

Letzteres hat seinen Grund in der Eisenverbrennung während der letzten Minuten, wie aus der Kurve des Eisenoxyduls (Kurve *FeO*) hervorgeht. Solange der Kohlenstoff noch nicht verbrannt ist, enthält die Schlacke weniger als 5% Eisenoxydul; mit der Verbrennung des Phosphors setzt auch die Eisenverbrennung ein, die zuerst langsam, dann aber immer rascher erfolgt. Hieraus geht hervor, daß umsomehr Eisen verbrannt werden muß, je weiter die Entphosphorung getrieben werden soll. Der Gehalt an Magnesia gibt einen Anhalt für die Menge an Konverterfutter, die von der Schlacke aufgelöst wird. Entsprechend der hohen Temperatur gegen Ende des Prozesses steigt der Magnesiagehalt (aus dem Dolomit der Auskleidung herrührend) rasch an.

Veränderungen der Gase. Der Sauerstoff der eingeblasenen Luft wird vollständig zur Oxydation der verschiedenen Körper verwendet. Sind die Oxydationsprodukte fest, wie Kieselsäure, Manganoxydul, Eisenoxydul, Phosphorsäure, so entweicht im wesentlichen Stickstoff. Während der Kohlenstoffverbrennung bildet sich Kohlenoxyd. Zu Beginn und gegen Ende des Prozesses entweicht daher ein Gasgemisch, welches außer Stickstoff nur wenig andere Bestandteile enthält, in der Zwischenzeit ein Gemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff (vgl. die Kurve N_2 und CO).

Das in den Kurven dargestellte Beispiel gibt nur einen ungefähren Anhalt über den Verlauf des THOMAS-Prozesses, da infolge der durch die Entnahme von Proben erforderlichen Unterbrechungen des Prozesses dieser gewisse Veränderungen erfährt, die zu einer ungünstigen Schlackenzusammensetzung u. dgl. führen. Allgemein sei zum Verlauf des Prozesses noch folgendes ausgeführt. Der Verlauf des Prozesses ist von einer Reihe von Umständen abhängig, unter denen die Temperatur des Roheisens und seine Zusammensetzung in erster Linie von Bedeutung sind. Von dem normalen Gange einer Charge unterscheidet sich der heiße und der kalte Gang. Weiterhin kommt in Frage der Zustand des Konverters, des Kalkzuschlags u. dgl.

Was als normaler Gang zu bezeichnen ist, hängt von den Verhältnissen ab. Als wichtigstes Kennzeichen für eine normale Charge gelten Temperatur und Zusammensetzung des fertigen Stahles. Letzterer muß genügend hoch über seinen *Schmelzp.* erhitzt sein, um während der Zeit zwischen dem Fertigblasen bis zum beendigten Gießen vollständig flüssig zu bleiben. Je kürzer diese Zeit ist, umsoweniger braucht der Stahl überhitzt zu sein; je länger das Gießen dauert (z. B. infolge des Abgießens vieler kleiner Blöcke), eine umso stärkere Überhitzung ist erforderlich, wenn man verhüten will, daß bereits ein Teil des Stahles in der Gießpfanne zu erstarren beginnt und dort eine Pfannenschale, d. h. eine Schicht erstarrten Stahles, bildet, die einen Eisenverlust bedeutet und schwierig zu entfernen ist. Zu heiße Chargen haben den Nachteil, daß infolge der hohen Endtemperatur die Eisenverbrennung begünstigt, die Entphosphorung dagegen verlangsamt wird. Die Dauer des Nachblasens wird in die Länge gezogen, der Eisenverlust steigt, und der Sauerstoffgehalt des Metallbades wird unverhältnismäßig hoch. Die Folge davon ist, daß bei der nachfolgenden Desoxydation viel Desoxydationsmittel verbraucht und infolgedessen, da letztere stets kohlenstoffhaltig sind, viel Kohlenoxyd gebildet wird. Letzteres macht den Stahl unruhig während des Vergießens und veranlaßt die Entstehung poröser Blöcke. Eine weitere unangenehme Folge des zu heißen Ganges liegt in der starken Abnutzung des Konverterfutters. Je höher die Schlackentemperatur ist, umso stärker ist ihr Lösungsvermögen für die Bestandteile der Auskleidung, das durch den Eisengehalt der Schlacke noch besonders verstärkt wird.

Es würde aus den genannten Gründen von großem Vorteil sein, wenn es gelänge, die Temperatur des Metallbades während der Durchführung des Prozesses fortlaufend zu messen. Ein derartiges Mittel hat man bis jetzt noch nicht. Wohl kann man mittels optischer Pyrometer Messungen an der Konverterflamme ausführen, wie dies wiederholt versucht worden ist; indessen geben diese nicht die wirklichen Flammentemperaturen wieder und besitzen daher nur relativen Wert. Es bedarf daher gerade beim THOMAS-Prozeß besonders eingehender Erfahrungen, um rechtzeitig zu erkennen, welche Maßregeln zu ergreifen sind, um den Verlauf des Frischens innerhalb der normalen Grenzen zu halten.

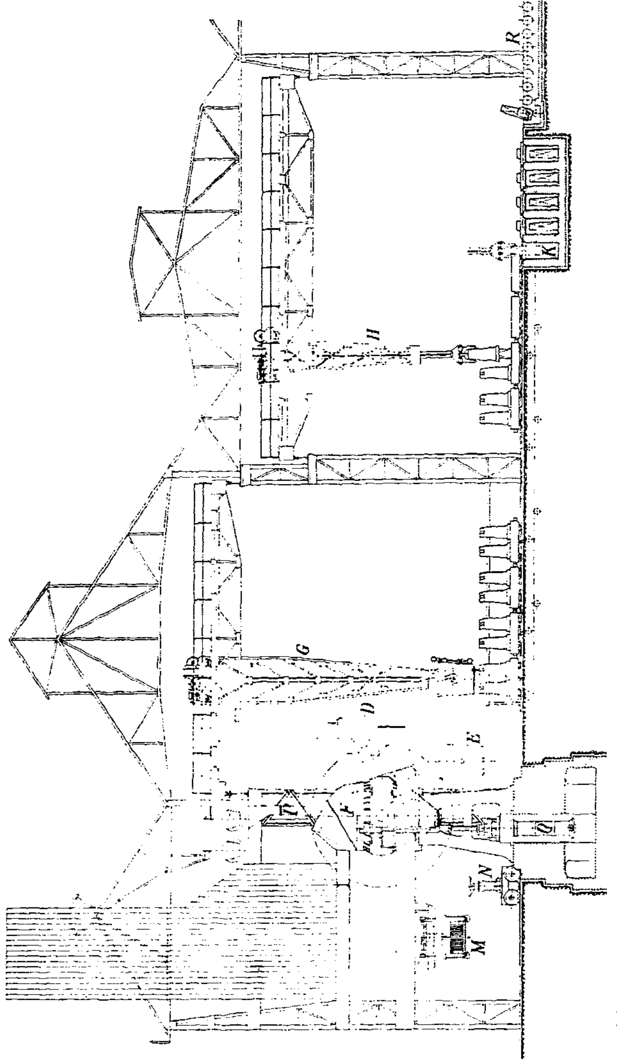
Je höher die Temperatur des Roheisens ist, umso rascher verläuft die Verbrennung des Siliciums und des Kohlenstoffs. Ist, wie dies bei stark erhitztem Roheisen der Fall zu sein pflegt, gleichzeitig ein hoher Siliciumgehalt vorhanden, so wird gleich zu Beginn des Prozesses die Temperatur so stark gesteigert, daß ein zu heißer Verlauf der Charge die Folge ist. Um die ungünstigen Wirkungen des zu heißen Chargenganges abzuschwächen, wird eine Kühlung der Charge vorgenommen, was durch Zusatz von Schmiedeeisenschrot, Kalkhydrat, Walzsinterbriketts u. dgl. (Düdelinger-Verfahren) geschehen kann. Man verfährt wohl auch in der Weise, daß man vor Beginn des Prozesses nur einen Teil des Kalkzuschlags aufgibt, den Rest vor Beginn des Nachblasens. Bei zu niedriger Anfangstemperatur des Roheisens, ferner bei kaltem Konverter kann ein zu kalter Chargengang eintreten. Wirksame Gegenmittel zur Abwendung der Folgen eines kalten Ganges gibt es kaum; wohl hat man stellenweise versucht, siliciumreiches Roheisen zuzufügen. Zwar gelingt es hierdurch, die Temperatur infolge der Siliciumverbrennung zu steigern; jedoch wird die spätere Entphosphorung erschwert, da die Schlacke zu viel Kieselsäure enthält und der weitere Zusatz eines Überschusses von Kalk wiederum eine Abkühlung zur Folge haben würde.

Rückphosphorung. Nach beendigtem Frischen wird der Stahl desoxydiert. Wollte man die Zusätze geben, während die Schlacke noch auf dem Metallbade vorhanden ist, so würde die reduzierende Wirkung der Desoxydationsmittel sich nicht nur auf das im Metallbade gelöste Eisenoxydul erstrecken, sondern auch auf die Phosphorsäure der Schlacke, was eine Rückwanderung des Phosphors in den Stahl, die Rückphosphorung, zur Folge haben würde. Es wird daher zunächst

durch Umlegen des Konverters die Schlakke soviel wie möglich abgegossen und hierauf das in einem Flammofen vorgewärmte Desoxydationsmittel zugesetzt. Dabei ist eine wenn auch geringe Rückphosphorung nicht zu vermeiden, da immer etwas Schlacke zurückbleibt. Um ihre Reaktionsfähigkeit zu vermindern, bringt man etwas gebrannten Kalk darauf, wodurch sie abgesteift und die Rückphosphorung eingeschränkt wird.

b) Einrichtungen. Die Ausgestaltung der Konverter wurde bereits erwähnt. Gesamtanlage eines Thomasstahlwerks ist in Abb. 205 wiedergegeben.

Die Roheisenpfanne *A* wird mit dem elektrischen Kran aus dem Roheisenwagen ausgehoben und in den Roheisenmischer *B* entleert. Die Mischerbühne liegt mit der Konverterbühne auf einer Höhe und in deren Verlängerung. Unter der Bühne können bei geheizten Mischern die Wärmespeicher mit den Kanälen und Ventilen angeordnet werden, wodurch sie wie auch der Mischerantrieb gleichzeitig gegen Roheisenspritzer beim Ausgießen der Pfanne geschützt sind. Der Mischerantrieb ist nicht



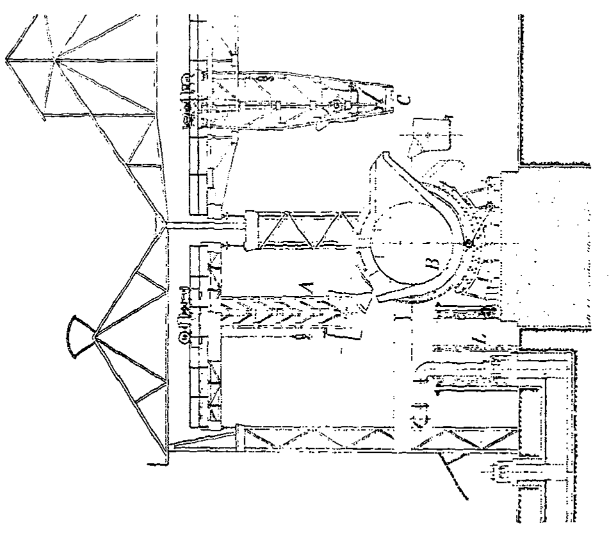


Abb. 205. Thomasstahlwerk. Gesamtanlage.

A Roheisenpfanne, das vom Hochofen kommende Roheisen in den Mischer gießend; *B* geheizter Rollmischer; *C* Roheisenpfanne zum Befördern des Roheisens vom Mischer zum Konverter; *D* Roheisenpfanne, das vom Mischer kommende Roheisen in den umgelegten Konverter gießend; *E* Stahlgießpfanne; *F* Konverter; *G* Gießkran; *H* Stripperkran; *K* Tieföfen (Ausgleichgruben); *L* Wärmespeicher des Mischers; *M* Konverterboden; *N* Bodeneinsetzwagen; *O* Hydraulischer Zylinder zum Umlegen des Konverters; *P* Kalktrichter; *R* Rollgang des Walzwerks.

gezeichnet. Der Transportkran mit der starren Führung *C* führt eine zweite Roheisenpfanne unter die Ausgußschnauze (in der äußersten Kippstellung punktiert gezeichnet) und fährt zur Konverterhalle, wo die Pfanne *D* in die waagrecht stehende Birne entleert wird. Die Führung des Kranes ist so ausgebildet, daß sie bequem in den ausklappbaren Bühnenausschnitt zum Entleeren der Pfanne eingefahren werden kann. Links unter der Konverterbühne ist eine Fahrbahn für die Katze zum Transport der Konverterböden *M* angebracht. *N* ist der Bodeneinsetzwagen, *O* der hydraulische Kippzylinder. Die oberhalb des Konverters angegebene Hängebahn entnimmt den Kalk aus einem Kalksilo und füllt die kleinen Trichter *P*, die sich unmittelbar über der Konvertermündung befinden. *G* ist der Gießkran mit der Gießpfanne *E*, die das Flußeisen aus dem Konverter aufnimmt und über die Gießformen oder Kokillen fährt. Das Gießen erfolgt in der Weise, daß ein feuerfest umkleideter Stopfen, der eine Öffnung im Boden der Pfanne verschließt, angehoben wird. Das Eisen fließt dann in die untergestellten Kokillen (vgl. Abb. 198, 199). In der Anlage nach Abb. 205 stehen die Gießformen auf Wagen, die nach beendigtem Guß durch einen unterhalb der Hüttensohle liegenden Kettenzug zur Stripperhalle befördert werden. „Strippen" nennt man das Abziehen der Kokillen von den erstarrten Blöcken. Da die warmen Blöcke fest an den Wänden der Form haften, so drückt man mit dem Stripperkran *H* einen Stift gegen die Oberfläche des Blockes, während man mit der Zange an den Nasen der Kokille angreift. Nachdem die Form abgestreift ist, zeigt der Block schon durch die Farbe, daß er ungleich warm ist. Die äußeren Begrenzungsflächen sind schon dunkelrot, während das Innere noch flüssig sein kann. Wollte man ein solches Material ohne weiteres auswalzen, so würden die inneren weichen Teile herausgepreßt und eine sachgemäße Arbeit unmöglich sein. Um einen Ausgleich der Wärme an den verschiedenen Blockstellen durchzuführen, stellt man die Blöcke in sog. Ausgleichgruben *K*, die zuerst von GJERS angewendet worden sind. In ihrer einfachsten Form sind es gemauerte Kammern in größerer Zahl, von denen jede einen Block aufnehmen kann. Hier wird der Wärme Zeit gelassen, aus dem Blockinnern nach außen abzuströmen. Die Wände des Mauerwerks nehmen ebenfalls einen Teil der Wärme auf, so daß der nächstfolgende Block auch durch Strahlung von außen beheizt wird. Ohne jede Feuerung erfüllen die Gruben ihre Aufgabe, wenn die Fabrikation ohne Störung vor sich geht. Bei Unterbrechungen des Gusses oder des Walzprozesses sowie an Sonntagen ist aber eine Beheizung erwünscht und wird bei den beheizten Tieföfen mit Gasfeuerung durchgeführt. Die Stripperzange dient gleichzeitig zum Einsetzen der Blöcke in die Tiefgruben, aus denen sie in gleicher Weise herausgehoben und auf den Kippstuhl vor dem Rollgang *R* gelegt werden. Auf den elektrisch angetriebenen Rollen gelangt der waagerecht liegende Block zum Blockwalzwerk, wo er auf die gewünschten Abmessungen heruntergewalzt und an die Fertigwalzwerke für Träger, Schienen, Rundeisen u. s. w. abgegeben wird.

Außer den bisher beschriebenen Anlagen sind einige Nebenbetriebe erforderlich.

Die Dolomitanlage. Zur Herstellung der basischen Auskleidung der THOMAS-Birne wird ein Gemisch von Dolomit und Teer hergestellt, das entweder zu Ziegeln gepreßt oder an Ort und Stelle eingestampft wird. Auch für den Boden ist diese basische Stampfmasse notwendig. Der Dolomit muß vor seiner Verwendung scharf gebrannt werden, damit er die Eigenschaft verliert, Wasser aufzunehmen. Er soll möglichst folgende Zusammensetzung in Prozenten haben: 30 CaO, 20 MgO, 1–1,5 SiO_2, 1–2 $Fe+Al$, 47–48 CO_2 Glühverlust. Das Brennen geschieht in einem Schachtofen mit Gebläse, der mit abwechselnden Schichten von Koks und Dolomit beschickt wird. Ein Dolomit-Brennofen der üblichen Bauart leistet bei einem Koksverbrauch von 25 *kg* pro 100 *kg* Rohdolomit 10–50 *t* gebrannten Dolomit in 24^h. In neuerer Zeit wird der Dolomit auch in Drehrohröfen gebrannt. Leistung bei 3500 *mm* lichter Weite

und 75 *m* Länge etwa 150 *t* Sinterdolomit in 24^h. Auch der Teer muß vor seiner Verwendung sorgfältig entwässert werden. Nachdem der in Kollergängen, Glockenmühlen oder Backenbrechern zerkleinerte Dolomit in den geheizten Mischschnecken mit 7—8% Teer versetzt worden ist, gelangt ein Teil dieser knetbaren und bildsamen Masse zur Verarbeitung in die Steinpresse, wo durch einen hydraulischen Druck von 300—400 kg/cm^2 Formsteine für die Ausmauerung des Blechmantels hergestellt werden. Die Steine werden in rohem Zustande in den Konverter eingesetzt und an Ort und Stelle langsam angetempert. Einen Teil der Masse stampft man im Konverter selbst an Stellen ein, wo die Mauerung mit Steinen schwer durchzuführen ist; bei dieser Arbeit kommen sowohl Handstampfer als auch pneumatische Stampfer zur Verwendung.

Bei der Herstellung der Konverterböden sind 2 Verfahren in Anwendung. Entweder fertigt man Düsen aus Magnesit mit 10—12 Luftkanälen an, die scharf gebrannt und in der erforderlichen Anzahl auf die Bodenplatte aufgestellt werden. Die Zwischenräume zwischen den Düsen werden durch basische Masse ausgefüllt, die mit eisernen Stempeln lagenweise eingestampft wird. Im Gegensatz zu diesen sog. Düsenböden werden die meist verwendeten Nadelböden mit einer Bodenstampfmaschine hergestellt oder mit Rüttelmaschinen, wie sie bei Herstellung von Formen in Eisen- und Stahlgießereien Verwendung finden. Den Düsen gibt man einen Durchmesser von 12—18 *mm*. Auf 1 *t* Stahlinhalt des Konverters werden 14—16 cm^2 Düsenquerschnitt gerechnet.

Sämtliche Böden werden vor ihrer Verwendung in Flammöfen gebrannt, in denen mehrere Böden gleichzeitig Platz finden. In die Kanäle der Nadelböden werden vor dem Brennen Holznadeln eingesteckt, die das Abbröckeln der weichen Masse verhüten und während des Brennens verkohlen und herausfallen. Durch geeignete Transportmittel (s. z. B. Abb. 205) werden die Böden zu den Konvertern befördert und hier auf den Bodeneinsetzwagen gestellt, der mit einem hydraulischen Hebezylinder ausgerüstet ist. Zum Einsetzen eines neuen Bodens wird der Deckel des Windkastens geöffnet, der Wagen unter den Konverter gefahren und der Boden in die durch Ausstoßen des alten Bodens gebildete Öffnung hineingeschoben und durch Bügel und Keile am Windkasten befestigt.

In den reinen Stahlwerken, denen flüssiges Roheisen aus dem Hochofen bzw. Mischer nicht zur Verfügung steht, müssen die Roheisenmasseln in einem Kupolofen eingeschmolzen werden und gelangen entweder unmittelbar durch eine Rinne zum Konverter oder werden in eine Pfanne abgestochen, die — wie früher beschrieben — in die Birne entleert wird.

Die Zusätze, welche zum Fertigmachen des Metalls dienen, werden, wenn es sich um kleine Mengen im Gewicht bis etwa 15 *kg* für 1 *t* handelt, erwärmt und in fester Form zugegeben. Größere Mengen würden sich nicht genügend schnell vermischen und werden deshalb vorher geschmolzen. Zum Anwärmen des Ferromangans und Ferrosiliciums dienen kleine Flammöfen mit einer Sohle aus Steinen oder Stahlguß, die gleichzeitig mehrere Chargen aufnehmen können. Spiegeleisen, dessen Zusatz meistens 60 *kg* je 1 *t* Stahl übersteigt, wird in kleinen Kupolöfen geschmolzen und in Pfannen abgestochen, die in das Stahlbad entleert werden.

Da die Schlacke spezifisch leichter ist, so schwimmt sie nach beendigtem Blasen auf dem Metallbade und fließt beim Kippen des Konverters in untergestellte Schlackenformen, die auf Wagen stehen. Um zu verhindern, daß auch Eisen mit der Schlacke abgezogen wird, bewegt man eine Eisenstange in dem fließenden Schlackenstrom hin und her, so daß Tröpfchen der Schlacke wegspritzen. In dem Augenblick, wo Eisen ausfließt, zeigen sich die charakteristischen sprühenden Funken, und die Birne wird sofort etwas angehoben, womit das Abgießen der Schlacke beendigt ist. Als Schlackenform verwendet man gußeiserne Hohlzylinder, die lose auf die Wagen aufgesetzt werden. Man läßt die Schlacke erstarren, hebt die Form

ab und wirft den Schlackenkuchen durch einseitiges Anheben des Wagens ab. Es ist zweckmäßig, die Schlacken am Rande eines Hügels abzukippen, damit der den Abhang herunterstürzende Schlackenkuchen schon durch den Fall grob zerkleinert wird. Auf diese Weise lassen sich die Kosten für das Mahlen der Schlacke zur Überführung in das Thomasmehl verringern.

c) Betrieb und Leistungen. Die normalen Betriebsarbeiten erstrecken sich auf das Einfüllen von Kalk und Roheisen, das Verblasen der Charge, das Abgießen der Schlacke, die Desoxydation, das Gießen des Fertigstahls in die Gießpfanne und aus dieser in die Kokillen. Einen wichtigen Teil der Betriebsarbeiten bildet die Instandhaltung der Konverterauskleidung. Wie bereits erwähnt, wird der Boden besonders hergestellt und fertiggebrannt in den Konverter eingesetzt. Da er infolge der großen Anzahl von Windkanälen und starken mechanischen Beanspruchung der empfindlichste Teil der ganzen Auskleidung ist, bedarf er besonders großer Sorgfalt bei der Herstellung. Die Wandungen des Konverters werden allgemein mit ungebrannten Dolomitziegeln ausgemauert. Das Brennen der Auskleidung erfolgt in der Weise, daß man Holz und Koks in den Konverter einführt und hierauf Gebläsewind daraufsetzt, um die Temperatur rasch zu steigern. Es muß darauf geachtet werden, daß die Erhitzung möglichst rasch vor sich geht, da andernfalls der Teer schmilzt und die Steine ihren Zusammenhang verlieren.

Die Leistung eines Thomasstahlwerks richtet sich in der ersten Linie nach der Größe der einzelnen Chargen und der Zahl der Konverter. Die z. Z. in Betrieb befindlichen Konverter entsprechen Chargengewichten von 15—35 *t*. Die Blasedauer ergibt sich aus den angeführten Beispielen zu etwa 20′ pro Charge.

d) Erzeugnisse. Die allgemeinen Erörterungen über die Eigenschaften des Flußeisens (S. 158) finden Anwendung auf Thomasstahl. Besonders hoch gekohlte Stahlqualitäten werden meist nicht im Thomas-Konverter hergestellt, da es schwierig ist, eine hinreichend gleichmäßige Kohlung zu erzielen.

Die Thomasschlacke, deren Gehalt an Phosphorsäure etwa 17—22% beträgt, wird in einer Menge erzeugt, die etwa einem Viertel des Stahlgewichts entspricht. Zur Herstellung des Thomasmehls wird die Thomasschlacke in Kugelmühlen gemahlen. Sein Wert als Düngemittel (s. d., Bd. IV, 54) beruht auf der Tatsache, daß die darin enthaltene Phosphorsäure zum größten Teil vom Boden aufgenommen wird. Dieser Teil wird durch die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure ermittelt, und da letztere mit dem Kieselsäuregehalt der Schlacke zunimmt, gibt man während des Abgießens der Schlacke häufig einen Zusatz von feingemahlenem Quarzsand.

4. Der saure Bessemer-Prozeß.

Metallurgisches. Bei dem sauren Windfrischen ist der Konverter mit einer kieselsäurereichen Auskleidung versehen. Da ihre Haltbarkeit viel größer ist, lohnt es sich nicht, wie beim basischen Windfrischen, die Herstellung der feuerfesten Steine an Ort und Stelle zu bewirken.

Beispiel. In Tabelle 3 und Abb. 206 ist der Verlauf einer Bessemer-Charge nach Noble wiedergegeben. Das Silicium (Kurve *Si*) beginnt sofort mit erheblicher Geschwindigkeit zu verbrennen, was eine starke Temperaturerhöhung des Bades zur Folge hat. In gleichem Maße verbrennt das Mangan; die Oxyde des Siliciums und Mangans vereinigen sich zu einer leichtflüssigen Schlacke. Infolge der nach einigen Minuten eingetretenen hohen Temperatur hat auch die Verbrennungsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs derart zugenommen, daß sie diejenige der übrigen Bestandteile übersteigt. Die Kurve des Kohlenstoffs (Kurve *C*), der anfänglich vom Silicium vor Verbrennung geschützt wurde, fällt steil ab, während die Silicium- und Mangankurven flacher verlaufen. Erst ganz zuletzt, wenn der Kohlenstoffgehalt unter den Mangangehalt sinkt, wird die Verbrennung des letzteren noch etwas

lebhafter. Die Kurven für Phosphor und Schwefel stellen horizontale Gerade dar da diese beiden Körper keine Veränderungen erfahren.

Aus dem besprochenen Beispiel geht hervor, daß das Ende des Prozesses mit der Kohlenstoffverbrennung erreicht ist. Da dies an der plötzlichen Verkürzung der Flamme deutlich zu erkennen ist, kann man mit weit größerer Sicherheit als beim THOMAS-Prozeß den Augenblick bestimmen, wo der Konverter umgelegt und der Wind abgestellt werden muß.

Tabelle 3.
Beispiel für den metallurgischen Verlauf einer BESSEMER-Charge.

Blasezeit in Minuten	C	Si	Mn	P	S
Roheisen	3,55	1,95	1,60	0,07	0,05
2	3,44	1,40	1,21	–	–
4	3,30	0,97	0,97	–	–
6	3,13	0,72	0,85	–	–
8	2,86	0,55	0,79	–	–
10	2,52	0,46	0,74	–	–
12	2,02	0,38	0,70	–	–
14	1,35	0,33	0,66	–	–
16	0,70	0,27	0,60	–	–
18	0,23	0,24	0,44	–	–
19	0,09	0,22	0,35	0,07	0,05

Abb. 206.
Beispiel für den metallurgischen Verlauf einer BESSEMER-Charge.

Betrieb und Leistungen. Die Durchführung des BESSEMER-Prozesses bedingt die Anwendung phosphorarmen Roheisens. Da im Vergleich zum THOMAS-Prozeß die Betriebsarbeiten, wie Instandhaltung der Auskleidung, einfacher sind, findet man das Verfahren häufig dort angewendet, wo Stahlformguß in kleineren Mengen hergestellt wird. Der BESSEMER-Betrieb läßt sich auf kleine Einsätze einstellen, und man kann mit dem Chargengewicht bis auf 1 *t* und weniger heruntergehen (Kleinbessemerei). Das Roheisen wird in diesen Fällen in Kupolöfen umgeschmolzen, da infolge der geringen Erzeugung die Verkettung mit einem Hochofenwerk nicht zweckmäßig wäre. Die Kupolöfen werden in unmittelbarer Nähe der Konverter aufgestellt und geben, meist durch Vermittlung einer Roheisenpfanne, aber ohne Zwischenschaltung eines Mischers, das geschmolzene Roheisen an die Konverter ab.

Erzeugnisse. Der Bessemerstahl unterscheidet sich von dem Thomasstahl dadurch, daß in dem fertig geblasenen, noch nicht desoxydierten Metall ein umso höherer Siliciumgehalt enthalten ist, je heißer die Charge geführt worden ist. Da das Silicium der Bildung von Gasblasen entgegenwirkt, ist es leichter, mit Bessemerstahl dichte Güsse zu erzielen, als mit Thomasstahl, weshalb ersterer bei der Herstellung von Stahlformguß letzterem vorgezogen wird. Die Bessemerschlacke kann bei hinreichendem Mangan- und Eisengehalt in Hochöfen verwertet werden.

XV. Die Herdfrisch- und Herdschmelzverfahren (Siemens-Martin-Verfahren).

Geschichtliches. Bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts besaß man keine metallurgischen Öfen, die gestatteten, die zum Schmelzen größerer Mengen schmiedbaren Eisens erforderliche Temperatur zu erzeugen. Zwar verstand man schon seit langer Zeit, durch Schmelzen in Tiegeln Stahl von ausgezeichneter Beschaffenheit herzustellen; jedoch war dieses Verfahren zu kostspielig, um ein für Bauzwecke, Eisenbahnschienen u. dgl. wirtschaftlich verwendbares Konstruktionsmaterial zu liefern. Durch die Erfindung des BESSEMER-Prozesses wurde die Aufgabe, Erzeugung eines billigen Eisens von guter Qualität, in bewundernswürdiger Weise gelöst. Die BESSEMER-Hütten vermochten ihre Produktion rasch zu steigern. Die Folge hiervon war, daß sich mächtige Lager von schmiedeeisernen Abfällen, sog. Schrot, aus den Walzwerken bildeten, für die eine wirtschaftliche Verwendung nicht vorlag. Bei dem BESSEMER-Prozeß lassen sich nur geringe Zusätze an Schmiedeeisen verwerten, da beim Zusatz größerer Mengen der Verlauf des Prozesses durch die Temperaturerniedrigung gestört wird. Die Erfindung

von FRIEDRICH SIEMENS, die Temperatur eines Herdofens dadurch zu steigern, daß die Abhitze zur Vorwärmung der Verbrennungsluft verwertet, regeneriert wird, löste die Frage vom wärmetechnischen Standpunkt, während deren Anwendung auf das Schmelzen von Schmiedeeisen den Gebrüdern MARTIN im Jahre 1865 ein Sireuil gelang.

Die metallurgischen Aufgaben, die im Herdofen gelöst werden können, sind weit mannigfaltiger als bei den Windfrischverfahren, da man infolge der Gasheizung unabhängig von Wärmeentwicklungen im Innern des Metallbades ist. Die Aufgabe des SIEMENS-MARTIN-Ofens bestand ursprünglich lediglich darin, die Schrotmengen aufzuarbeiten, d. h. umzuschmelzen, die zu niedrigem Preise von den Walzwerken und Konstruktionswerkstätten geliefert werden konnten. Da während des Schmelzens ein Teil des Eisens durch die oxydierende Wirkung der Flamme verbrannt und in die Schlacke übergeführt wird, wurde zur Milderung dieses Verlustes eine gewisse Menge Roheisen zugegeben, dessen Gehalt an Fremdkörpern das Eisen vor Verbrennung schützt. Auf diese Weise entstand der Schrotroheisenprozeß. Das Verhältnis zwischen Schrot und Roheisen war zunächst ziemlich erheblich, da dem Roheisen nur die erwähnte Rolle zufiel. In dem Maße jedoch, wie der Schrotpreis infolge der gesteigerten Nachfrage stieg, verschob sich der Einsatz zugunsten des billigeren Roheisens, und es kam bald der Augenblick, wo die oxydierende Wirkung der Flamme allein nicht mehr genügte, um die Fremdkörper des Gemisches von Roheisen und Schmiedeeisen in genügenden Massen zu oxydieren. Um letzteres zu fördern, ging man dazu über, Eisenoxyde zuzusetzen; doch konnte der Gehalt der Schlacke an Oxyden nicht sehr erheblich gesteigert werden, solange die Auskleidung des Herdofens sauer war. Die Kieselsäure des Ofenfutters verschlackt rasch mit der oxydreichen Schlacke und macht diese unwirksam, während andererseits die Haltbarkeit des Ofens beeinträchtigt wurde. Auch war es unter diesen Verhältnissen unmöglich, eine Entphosphorung zu bewirken, da eine solche nur erfolgt, wenn die Schlacke basisch genug ist, um die Bildung eines Tetracalciumphosphats zu ermöglichen. Man ging dazu über, die SIEMENS-MARTIN-Öfen mit basischen Herden zu versehen und den Schwerpunkt auf die Frischarbeit zu verlegen. Hieraus entwickelt sich der Roheisen-Erz-Prozeß, für dessen Durchführung ein basischer Ofen und kalkbasische Schlacke erforderlich sind. Die Roheisenprozesse sind nun in verschiedener Weise ausgeführt worden; die meisten Verbesserungen laufen darauf hinaus, die Frischdauer abzukürzen und auf diese Weise die Erzeugungsfähigkeit eines Ofens zu erhöhen und die Selbstkosten zu vermindern.

1. Öfen und Einrichtungen.

Der feststehende SIEMENS-MARTIN-Ofen. Aus der schematischen Darstellung in Abb. 207 ist die Arbeitsweise des sog. Regenerativsystems zu ersehen, durch dessen Erfindung SIEMENS die Möglichkeit für das Schmelzen von schmiedbarem Eisen geschaffen hat.

Der Ofen ist an jeder seiner beiden Schmalseiten mit einem Brenner versehen, der aus einem oder mehreren Gas- und Luftkanälen besteht. Diese Brenner sind abwechselnd in Betrieb, so daß einmal die Flamme von links nach rechts und nach einer gewissen Betriebszeit von rechts nach links durch den Herdraum

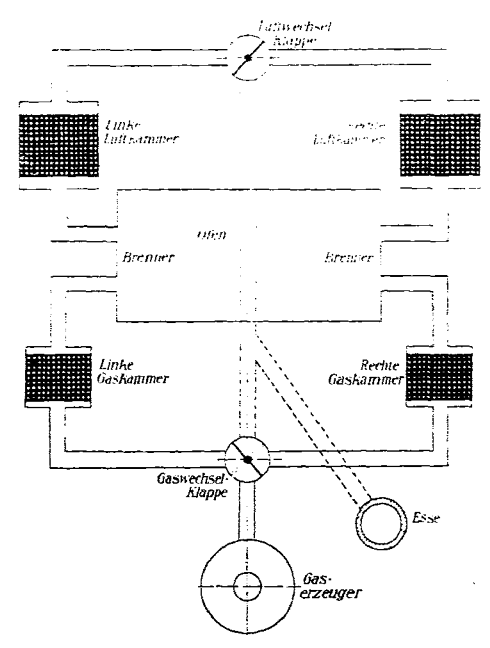


Abb. 207. Schematische Darstellung der SIEMENSschen Regenerativfeuerung.

hindurchströmt. Nehmen wir an, das Gas stehe auf der linken Seite, so ziehen die verbrannten Gase nach rechts ab und gelangen durch die rechte Gas- und Luftkammer zur Esse. Ähnlich wie beim COWPER-Apparat sind die Kammern gitterartig mit feuerfesten Steinen ausgesetzt und nehmen einen großen Teil der überschüssigen Wärme aus den Verbrennungsgasen auf. Mit einer Temperatur, die für die Erzielung eines genügenden Schornsteinzugs noch ausreicht, verlassen die Gase die Wärmespeicher und gelangen durch die Umsteuervorrichtungen für Gas und Luft zur Esse. Auf der linken Seite des Ofens befinden sich Kammern derselben Bauart, die, in der vorhergehenden Betriebsperiode von den Essengasen erhitzt, jetzt ihre Wärme an Frischgas und Luft abgeben. Zur Einführung von Gas und Luft dienen dieselben Ventile, welche auch den Abzug der verbrannten Gase zur Esse vermitteln, und ihre Umsteuerung in die punktierte Lage in meist $^1/_2$stündigem Wechsel bewirkt die jedesmalige Umkehr der Flammenrichtung. Durch Anwendung des Regenerativprinzips ist die Erreichung der höchsten Temperaturen möglich, die für die Flußeisenerzeugung überhaupt in Frage kommen. Eine Grenze ist nur durch die Haltbarkeit der Ofenbaustoffe gegeben, die bei unaufmerksamer Ofenführung auch bis zum „Schwitzen" (d. h. beginnender Schmelzung) gebracht werden können.

Zur Beheizung des Ofens wird in der Hauptsache Generatorgas benutzt, welches in Generatoren oder Gaserzeugern gewonnen wird. Es ist auch ein Verdienst von SIEMENS, den für die Ausführung seines Regenerativprinzips notwendigen gasförmigen Brennstoff in geeigneter Zusammensetzung erzeugt zu haben. Die Herstellung des Generatorgases, die unter Kraftgas ausführlich beschrieben ist, erfolgt bekanntlich derart, daß die Kohle unvollständig verbrannt wird, indem man Luft durch eine Kohleschicht von genügender Höhe hindurchströmen läßt. Durch gleichzeitige Zuführung von Wasserdampf mit der Verbrennungsluft wird eine Auflockerung der Schlacke bewirkt unter gleichzeitiger Bildung von CO und H_2.

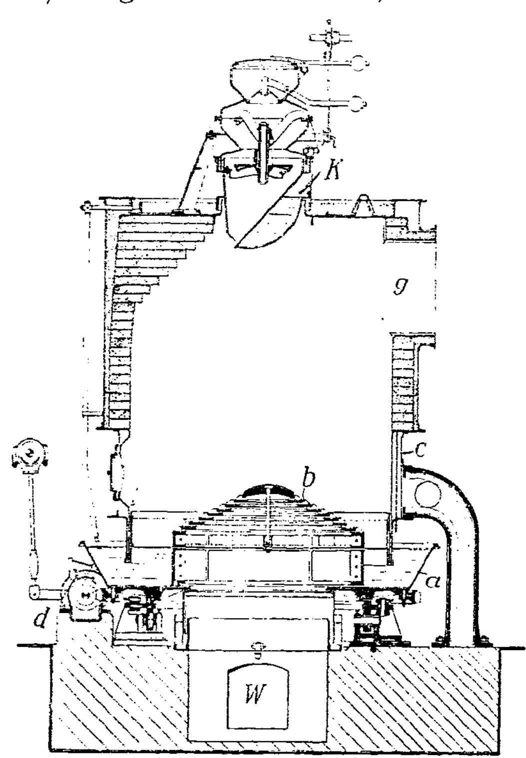


Abb. 208. Drehrostgaserzeuger mit rotierender Kohlenaufgebevorrichtung von EHRHARDT & SEHMER, Saarbrücken.

a Drehbare Schüssel; *b* Rost; *c* wassergekühlter Blechmantel; *d* Antriebsvorrichtung der Aschenschüssel; *g* Gasabzug; *K* mechanische Kohlenaufgebevorrichtung; *W* Windkasten.

Die Durchschnittsanalyse des Generatorgases aus Steinkohlen, wie es heute im Stahlwerksbetrieb üblich ist, weist folgende Werte auf:

3–5% CO_2, 25–28% CO, 10–12% H_2, 1,5% CH_4, 45–50% N_2 (Rest), 20–40 g H_2O/m^3.

Der Heizwert pro 1 m^3 kann zu 1200 bis 1400 *W. E.* angenommen werden.

Bei der konstruktiven Durchbildung der Gaserzeuger hat man sich von dem Bestreben leiten lassen, die Ausbeute pro 1 m^2 Schachtfläche zu erhöhen, die Gaszusammensetzung zu verbessern und die Stocharbeit möglichst auszuschalten. SIEMENS verwendete einen einfachen gemauerten Schachtofen mit Planrost, der die Luft durch den natürlichen Auftrieb selbst ansaugte. Heute findet man derartige SIEMENS-Generatoren nur noch in Glas- und Zinkhütten. In der Eisenindustrie ist diese Bauart überholt durch eine große Zahl von Neukonstruktionen, von denen der Drehrostgaserzeuger z. Z. am meisten in Anwendung ist (Abb. 208).

Der Wind wird durch einen Ventilator in die Beschickung eingeblasen, die in einer drehbaren Schüssel *a* mit rostartigem Aufbau ruht. Durch langsame Drehung wird die Asche mit Hilfe des exzentrisch ausgebildeten Rostes *b* (Drehrost) ausgetragen und über den Rand der Aschenschüssel *a* abgeworfen. Zur Begichtung des Gaserzeugers mit Kohle dienen ein Fülltrichter mit gasdichtem Doppelverschluß oder mechanische Aufgebevorrichtungen (*K*). Das Gas gelangt bei *g* durch eine seitliche Rohrleitung mit Absperrventil in ein Sammelrohr oder in einen Sammelkanal, der das Gas mehrerer Generatoren aufnimmt und durch Kanäle an die MARTIN-Öfen weitergibt.

Wesentlich für Güte und gleichmäßige Zusammensetzung des Gases ist eine ständige und gleichmäßige Beschickung des Gaserzeugers und eine gleichmäßige Verteilung des Brennstoffes im Schacht. Diese Forderungen lassen sich nur durch selbsttätige mechanische Einrichtungen voll erfüllen. Eine bewährte Beschickungs- und Stochvorrichtung ist die unter dem Namen „CHAPMAN" bekannte.

Die Kohle (Koks, Braunkohle) wird in einen trichterförmigen Kasten, den sog. Beschickungsraum, eingefüllt. In diesen ist eine Vorrichtung eingebaut, die zu große Kohlenstücke zerdrückt. Am unteren Ende des Beschickungsraumes befindet sich der Verteiler, bestehend aus einer Trommel mit 3 Abteilungen und einstellbarer Drehzahl. Sie führt den Brennstoff ständig in gleichmäßigen Mengen einer Kammer zu, von der aus er über eine in der Mitte befindliche Streuglocke in den Schacht gelangt. In diesem bewegt sich an vertikaler Welle ein Arm, der in langsamem Gange die Kohlenschüttung vollständig einebnet. In der Bewegungsrichtung vorne am Arm sitzen senkrechte Finger, die die obere Schicht der Schüttung umrühren und dadurch Spaltenbildung und Verschlakkung und damit verbundene Brennstoffverluste und ungünstige Gaszusammensetzung verhindern. Die von den Fingern gebildeten Rillen werden durch den dahinter liegenden Arm wieder eingeebnet. Arm und Finger sind wassergekühlt. Der Rührer paßt sich selbsttätig der Schütthöhe im Schacht an, so daß von ihm immer nur die oberste Schicht des Brennstoffs bearbeitet wird, was durchaus genügt. Es gibt noch andere in derselben Richtung wirkende selbsttätige Beschickungsvorrichtungen, auf die aber hier nicht näher eingegangen werden soll.

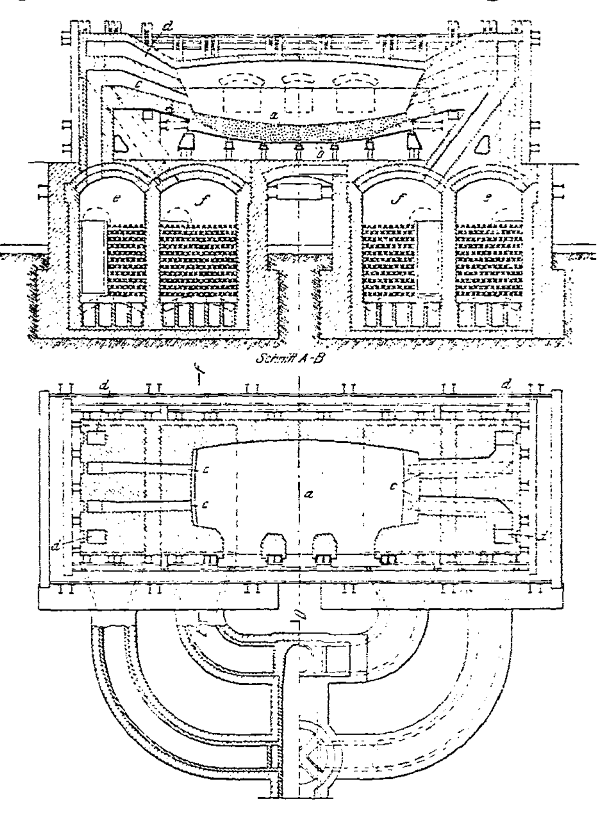


Abb. 209.
SIEMENS-MARTIN-Ofen (Längsschnitt und Grundriß).

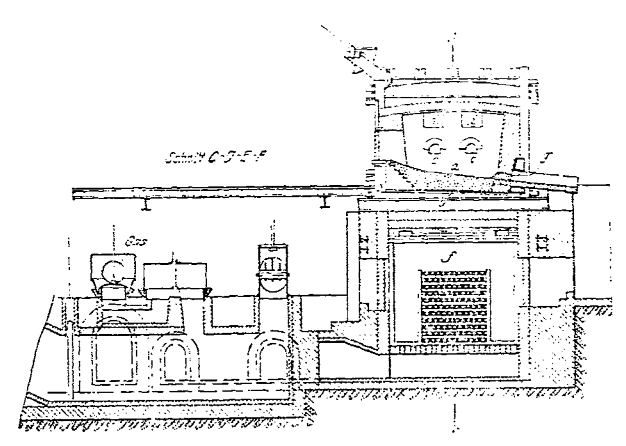


Abb. 210. SIEMENS-MARTIN-Ofen (Querschnitt).
a Herdsohle; *b* eiserne Platte; *c, d* Brenner; *e, f* Wärmespeicher; *g* Abstichöffnung.

Zu dem SIEMENS-MARTIN-Ofen selbst gehören:

1. Herdraum, 2. Brenner, 3. Wärmespeicher, 4. Wechsel- oder Umsteuerventile mit den zugehörigen Verbindungskanälen, 5. Esse.

Der Herdraum (Abb. 209) besteht aus einer feuerfesten, muldenförmigen Sohle *a* zur Aufnahme von Metall und Schlacke und ist durch ein Gewölbe aus Dinassteinen abgedeckt. Als Baustoff

für den Herd wählt man bei basischen Öfen Dolomit- und Magnesitsteine oder Stampfmasse, bei sauren Öfen kieselsäurehaltige Stoffe, wie Quarzit, Rheinkies u. dgl. Beim Bau des basischen Herdes werden entweder Formsteine benutzt, oder es wird Stampfmasse in mehreren Lagen eingestampft und durch Sintern zu einer einheitlichen Masse vereinigt. Saure Herde werden in ähnlicher Weise hergestellt, indem auf eine Flachschicht von Dinassteinen eine dünne Decke Quarzkörner aufgelegt und eingebrannt wird. Dann folgt eine zweite Lage, die durch Erwärmen wieder mit der Unterlage zusammenkittet, und so fort, bis die gewünschte Herdstärke erreicht ist. Vorder- und Rückwand des basischen Ofens werden entweder aus Dolomit oder dem widerstandsfähigeren Magnesit hergestellt. In jedem Fall sollte eine Trennungsschicht aus schwer schmelzbarem Magnesit zwischen die sauren Steine der Gewölbe und die basischen Wände eingelegt werden, weil sonst die Gefahr besteht, daß die beiden Materialien eine schmelzbare Verbindung eingehen. Der Herd *a* in einer Stärke von 40–50 *cm* hat ein allgemeines Gefälle zu der Abstichöffnung *g* (Abb. 210), die sich in der Mitte der Vorderwand befindet und mit einem Stopfen aus basischer Masse zugestellt ist. In der Rückwand des Ofens befinden sich 3–4 Einsatzöffnungen für Roheisen und Schrot, die durch ausgemauerte Türen verschlossen sind. Wenn flüssiges Roheisen zur Verarbeitung kommt, wird je nach dem Lageplan auf der Vorder- oder Rückseite des Ofens eine Eingußrinne vorgesehen, in welche die Roheisenpfanne entleert wird. Zur Herstellung des Gewölbes werden ausschließlich Dinassteine benutzt, die in möglichst geringer Steinstärke vermauert werden. Trotzdem die Gewölbestärke nur 1 Stein (25–30 *cm*) beträgt, wird das Mauerwerk bald durch Hitze, Kalkstaub und Eisenspritzer bis auf eine Dicke von 15 *cm* abgefressen, und erst bei dieser Stärke ist die Abkühlung durch Strahlung genügend groß, um ein weiteres Abschmelzen zu verhindern.

Die Brenner *c*, *d* (Abb. 209 und 210) sind der Zerstörung durch die Hitze am meisten ausgesetzt, weil sich die Flamme beim Abzug staut, ehe sie in die Brennerkanäle abziehen kann. Es ist deshalb für besonders sorgfältige Mauerung dieser Ofenteile zu sorgen. Durch Beschränkung der Mauerwerksmassen auf ein Mindestmaß, Freilegung und Luftzutritt zu den gefährdeten Teilen, ja sogar Wasserkühlung, wird angestrebt, die Lebensdauer des MARTIN-Ofens und besonders des Brenners zu verlängern.

Für die Wirkung der Heizgase auf den Einsatz ist es wesentlich, in welcher Art Gase und Verbrennungsluft eingeführt werden. SIEMENS sprach in seinem Prinzip der freien Flammenentfaltung die Ansicht aus, daß man die Vereinigung von Gas und Luft durch Erweiterung des Ofenraums und hohe Gewölbe erleichtern müsse. Im Stahlwerksbetrieb hat es sich aber im allgemeinen als vorteilhafter erwiesen, Gas und Luft mit großer Geschwindigkeit durch lange, schräg mit einem Neigungswinkel von 18–22° abwärts geführte Kanäle und durch ein niedriges Ofengewölbe auf das Metallbad herunterzudrücken und dadurch die Intensität des Schmelzprozesses zu steigern. Zur Schonung des Mauerwerks wird die Luft meist über dem Gase eingeführt, so daß sich ein schützender Luftmantel um die Flamme legt. Außerdem soll dadurch die Mischung des leichteren, nach oben steigenden Gases und der schweren Luft verbessert werden. Es gibt auch Anordnungen mit einer größeren Zahl von Kanälen nebeneinander, derart, daß zwischen zwei Luftkanälen immer ein Gaskanal liegt.

Abb. 209 und 210 zeigen die Bauart eines Brennerkopfes. Durch senkrechte Kanäle steigen Gas und Luft getrennt aus ihren Wärmespeichern *e* und *f* in die Höhe und werden durch die Kanäle *c* und *d* dem Herd zugeführt, wo die Vereinigung unter Bildung einer Flamme erfolgt. Die Zahl der Brenneröffnungen für Gas und Luft beträgt je 1–2. In Abb. 209 und 210 z. B. tritt durch die beiden oberen Schlitze *d* die Luft, durch die unteren 2 Öffnungen *c* das Gas in den Ofen. Auf der anderen Seite gelangen die verbrannten Gase in gleicher Weise zu den Kammern.

Verbesserungen der Brennerbauart in dem oben angedeuteten Sinn wurden nach verschiedener Richtung vorgeschlagen. FRIEDRICH macht einen großen Teil der geneigten Brennerzüge auswechselbar, holt das auf Platten ruhende auszuwechselnde Stück während eines kurzen Betriebsstillstandes (Sonntags) mit einem Kran heraus und ersetzt es durch einen neu gemauerten fertigen Block. BERNHARDS Bestreben ging dahin, alle Brennerstellen gut zu kühlen und leicht zugänglich zu machen; er löst den Brenner vom Ofenkörper ab und führt Gas und Luft durch einzelne, vollkommen voneinander getrennte und freiliegende Kanäle dem Herd zu. Durch diese Bauart wird auch die Armierung des Ofens wesentlich vereinfacht.

Ein völliges Abweichen von den bisherigen Prinzipien zeigt die Bauart von MÄRZ, bei der die Luft in senkrechter Richtung aufsteigt und in den Ofen eintritt, wo die Vereinigung mit dem aus einer horizontalen Leitung kommenden Gase stattfindet.

Von den Amerikanern wurde eine verlängerte Lebensdauer der Brennerköpfe dadurch angestrebt, daß die der Zerstörung besonders ausgesetzte Mauerzunge zwischen Gas- und Luftzug durch gekühlte Wasserplatten oder Rohrschlangen ersetzt

wird. Der Grund, weshalb derartige Einrichtungen sich in Europa nicht eingebürgert haben, dürfte in dem hohen Wasserverbrauch und der Gefahr des Leckwerdens zu suchen sein.

Die Wärmespeicher *e* und *f* sind Kammern aus feuerfesten Steinen, welche schachbrettartig mit einem Gittermauerwerk ausgefüllt sind. Unter dem Gewölbe und über der Sohle der Kammer sind Sammelräume für die Gase vorgesehen, von denen aus die Verteilung auf die senkrechten Kanälchen erfolgt. Um eine möglichst große Heizfläche bei gleichem Steingewicht zu erzielen und die Ablagerung von Staub unwirksam zu machen, verwendet man außer Normalsteinen die verschiedenartigsten Formsteine zum Aussetzen der Kammern. Auf jeder Seite des Ofens liegt je eine Luft- und Gaskammer, von denen die erstere (*f*) in ihren Abmessungen größer ausgeführt wird, weil die Luft mit der Tagestemperatur in die Kammer eintritt, während das Gas meist mit 400—500° beim Ofen anlangt und die Luft höher erwärmt werden soll als das Gas. Das Verhältnis der Rauminhalte wird in der Regel etwa 4 : 3 bis 4 : 2 genommen. An dem Herdraum nimmt der Gasstrom Staubteilchen mit, die zu einem großen Teil aus Kalk bestehen und mit den Steinen des Wärmespeichers leichtschmelzige Schlacken bilden. Auch können Schlackenteilchen aus dem schäumenden Bad in die Kanäle hineingerissen werden, wodurch sich Ansätze bilden und die Kammern verstopfen. Deshalb schaltet man zwischen Brenner und Gittermauerwerk unmittelbar unter den senkrechten Heizzügen sog. Schlackensäcke ein, in denen sich die Verunreinigungen absetzen sollen. Da die Schlackenmengen nicht genügend groß sind, um sie flüssig abziehen zu können, so läßt man sie in der Kammer erstarren und spitzt sie beim Neuaussetzen der Kammer aus. Um die Reinigung in kürzerer Zeit ausführen zu können, werden auch fahrbare Schlackensäcke (REICHPIETSCH) angewendet, die leicht durch neue ersetzt werden können.

Auf das Massiv der Wärmespeicher können Herdraum und Brenner aufgemauert werden. Zweckmäßiger ist es aber, die Last des Oberofens nicht auf die Gewölbe der Kammern zu übertragen, sondern den Herd auf eiserne Platten *b* und einen Rost aus schweren I-Trägern zu legen, deren Enden auf den Umfassungsmauern der Kammer oder einem besonderen Eisengerüst aufliegen. Durch diese Anordnung wird auch eine gute Luftkühlung des Herdes bewirkt. Nicht immer ist es möglich, die 4 Kammern unter dem Oberofen (Abb. 209 und 210) unterzubringen, weil es durch Einbau von Schlackenfängen an Platz fehlt. Dann müssen sämtliche Wärmespeicher oder nur ein Teil von ihnen vorgezogen und unter der Arbeitsbühne aufgebaut werden. Mit Rücksicht auf die Volumveränderungen, denen das Mauerwerk in der Wärme ausgesetzt ist und bei dem erhebliche Druckkräfte auftreten, müssen alle Ofenteile durch eiserne Träger zusammengehalten und durch Rundeisenstangen mit Verschraubungen verankert werden. Beim Anwärmen der Öfen wird die Armatur des Ofens sorgfältig beobachtet und durch Nachlassen der Anker der Ausdehnung Rechnung getragen. Um der Verankerung eine gewisse Elastizität zu geben, werden häufig zwischen den Muttern der Anker und den Armaturteilen kräftige Scheibenfedern eingebaut.

Zum Wechseln der Flammenrichtung im Ofen sind geeignete Umsteuervorrichtungen erforderlich, die dem Gase und der durch den natürlichen Auftrieb eingesaugten Luft den richtigen Weg weisen und auch die Abführung der verbrannten Gase zur Esse vermitteln. Das betreffende Organ ist also ein Vierwegeventil, das bei der Verwendung für die Gasumsteuerung z. B. die Möglichkeit bietet, die Öffnung für das Frischgas entweder mit der rechten oder linken Gaskammer zu verbinden und gleichzeitig die Rauchgase in die entgegengesetzte Kammer abzuleiten. Neben der Menge der zu bewältigenden Gase liegt die Schwierigkeit für die Ausbildung der Wechselventile vor allem in den Staub- und Teerabscheidungen sowie den hohen Temperaturen. Die einfachste Vorrichtung ist die sog. SIEMENS-Klappe, die der schematischen Abb. 207 entspricht und als Luftventil fast ausschließlich in Anwendung ist. Das FORTER-Ventil ist eine Blechhaube, die über drei nebeneinanderliegende Kanäle hin- und hergeschoben wird und in einem geschlossenen Gehäuse mit einer Öffnung für den Gaszutritt liegt. Das Gas gelangt in den einen Kanal, während die beiden anderen durch die Haube miteinander in Verbindung stehen. Viel verwendet wird ein einfaches Haubenventil, aus einem oben geschlossenen, unten offenen Blechzylinder bestehend, der um eine vertikale Achse drehbar gelagert ist. Diese Haube überdeckt 4 sektorförmige Kanäle, und die Verteilung erfolgt durch eine in den Zylinder fest eingebaute Zwischenwand, so daß einmal Kanal 1 mit 2 und 3 mit 4, nach der Drehung um 90° aber 1 mit 3 und 2 mit 4 in Verbindung stehen.

Bei den bisher besprochenen Konstruktionen geht in der Mittelstellung Gas verloren, weil eine Verbindung zwischen Frischgas und Essenkanal hergestellt wird. Dieser Verlust kann vermieden werden, wenn für die Dauer der Umsteuerung, am besten durch zwangläufige Steuerung, ein besonderes Ventil den Gaszufluß vollkommen absperrt. Eine Bauart von FISCHER bewirkt die Absperrung des Gases ohne Zuhilfenahme eines besonderen Organs. Der Ventilkörper besteht in diesem Fall aus einem oben und unten offenen Hohlzylinder mit zwei einander gegenüberliegenden fensterartigen Ausschnitten in der Mantelfläche. Den so gebildeten 4 Zylinderöffnungen entsprechen Aussparungen im Gehäuse. Die Verteilung erfolgt durch eine fest in den Zylinder eingebaute schräge Wand, welche die Verbindung zwischen oberer Öffnung und dem linken Fenster sowie unterer Öffnung und dem rechten Fenster herstellt. Durch eine Drehung des Zylinders um 180° werden die Gasströme umgekehrt. Es sei noch erwähnt, daß die Umsteuerungen sowohl des Gases als auch der Luft mit einem Tellerventil versehen sein müssen, das zur Regelung der zuzuführenden Gas- bzw. Luftmenge dient.

Die Esse hat die Aufgabe, die verbrannten Gase aus dem Ofen abzuführen, und ihre Wirkung erstreckt sich bis zum abziehenden Brennerkopf. In dem Herdraum herrscht ein Druck von $\pm$ 0, so daß die Flammen eben zu den Türen herausschlagen und kalte Luft nicht eingesaugt wird. Auf das Frischgas und die Verbrennungsluft ist der Essenzug ohne Einwirkung. Ihre Fortbewegung erfolgt durch den Auftrieb der erwärmten Gasmassen innerhalb der Kammern und Heizzüge. Die Höhe des Schornsteins beträgt mindestens 25, meist 50 *m*.

Bei der Beheizung der MARTIN-Öfen mit Koksofengas wird das Gas zweckmäßig nicht vorgewärmt, um einen Zerfall der Kohlenwasserstoffe zu vermeiden. Das Gas wird in gußeisernen Rohrleitungen den beiden Ofenseiten zugeführt, während die Luft in der üblichen Weise vorgewärmt wird. Der Verbrauch an Koksofengas, bei kaltem Einsatz, beträgt 300—350 m^3 für 1 *t* Stahl bei einem Heizwert von 3700—4000 *W. E.*/m^3; bei großen Öfen ist der Gasverbrauch noch geringer. Zuweilen wird ein Mischgas aus Koksofen- und Hochofengas zur MARTIN-Ofenheizung angewendet, das in seiner Zusammensetzung dem Generatorgas ähnelt. In diesem Fall kann eine Regelung der Ofentemperatur nicht nur durch die Einstellung der Gasmenge, sondern auch qualitativ durch Änderung des Mischungsverhältnisses erfolgen. Durch die MARTIN-Ofenbeheizung mit Koksofengas ist eine große Umwälzung in der Gaswirtschaft der Hüttenbetriebe bewirkt worden, die ihren Ausdruck in dem Bestreben findet, hochwertige Gase an denjenigen Stellen zu verwenden, wo die höchsten Temperaturen erzielt werden sollen. Der Koksofen, der mit einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur betrieben wird, kann vorteilhaft mit Generatorgas (1200 *W. E.*) oder Hochofengas (900 *W. E.*) beheizt werden, während das Koksofengas (4000 *W. E.*) zur höchsten Wärmeleistung beim Stahlschmelzen herangezogen wird.

Der thermische Wirkungsgrad des MARTIN-Ofens ist sehr ungünstig. Einmal gehen rund 40% der aufgewendeten Wärmemenge durch Strahlung der großen Flächen verloren; weitere annähernd 30% sind in den Abgasen enthalten, die mit Temperaturen bis zu 600° zur Esse abziehen. Eine Verminderung der Strahlungsverluste ist nicht angängig, weil das Mauerwerk nur durch starke Luftkühlung vor der Zerstörung geschützt werden kann. Die Wärme der Abgase kann nicht schlechterdings als Verlust angesehen werden, da ein genügender Essenzug für die Durchführung des Prozesses erforderlich ist. Durch Anwendung des künstlichen Saugzuges ist man weiter in der Lage, einen Teil der Abgaswärme für die Dampferzeugung nutzbar zu machen, wobei die Widerstände im Dampfkessel durch die injektorartige Wirkung eines Luftstrahls aufgehoben werden. Auf diese Weise läßt sich der Essenverlust von 30% auf rund 18% erniedrigen.

Abmessungen. Der Herd muß so groß ausgeführt werden, daß er das flüssige Metall und die Schlacke aufnehmen kann. Mit Rücksicht auf das Schäumen des Bades, die während der Arbeit gemachten Zuschläge und eine verstärkte Erzeugung sieht man zu den Mindestabmessungen einen Zuschlag von 10—15% vor. Basische Herde sind größer als saure, einmal wegen der größeren Schlackenmenge, dann aber auch, weil die basischen Herde durch das häufige Flicken wachsen, wodurch der Fassungsraum verkleinert wird.

H. BANSEN (*Stahl u. Eisen* **1925**, 14) hat die Abmessungen einer großen Anzahl von MARTIN-Öfen deutscher Stahlwerke zusammengestellt. Ein Auszug aus den umfangreichen Tabellen ergibt: Einsatzgewicht 10—20, 30—40, 50—60, 70—80 *t*; Herdfläche 10—20, 20—34, 27—45, 40—65 m^2; Austrittsquerschnitt für Gas und Luft zusammen 2500—2900, 4000—20 000, 8000—35 000, 8000—30 000 cm^2; Gesamtraum der Gas- und Luftkammern 70—170, 120—350, 250—470, 350—500 m^3.

Zwischen Einsatzgewicht, Herdfläche und Ofenleistung ergeben sich im Mittel ungefähr folgende Beziehungen:

Einsatzgewicht *t*	Herdfläche m^2	Ofenleistung *t/st*	Herdfläche je 1 *t* Einsatz m^2
10	7,5	1,4	0,75
20	15,0	2,7	0,75
30	22,5	4,0	0,75
40	29,0	5,3	0,72
50	35,0	6,5	0,70
60	41,0	7,7	0,68

Das Verhältnis von Herdlänge zur Herdbreite schwankt zwischen 2 : 1 und 3 : 1.

OSANN (*Stahl u. Eisen* **1921**, 37) empfiehlt folgende Verhältnisse:

Einsatzgewicht *t*	Herdbreite *m*	Herdlänge *m*	Herdfläche m^2	Herdfläche je 1 *t* Einsatz m^2
15	3,0	5,0	15	1,0
25	3,2	7,8	25	1,0
40	3,5	10,3	36	0,9
50	3,75	10,7	40	0,8
60	4,0	12,0	48	0,8
75	4,0	15,0	60	0,8

Kippbare SIEMENS-MARTIN-Öfen. Außer den bisher besprochenen feststehenden MARTIN-Öfen, die Einsätze von 10—80 *t* verarbeiten, werden Öfen für größere Leistungen auch kippbar eingerichtet. Erfolgreiche Anwendung fanden die schon seit 1889 bekannten Kippöfen erst vom Jahre 1900 an, nachdem WELLMANN die konstruktiven Schwierigkeiten überwunden hatte. Heute dient der kippbare Ofen hauptsächlich zur Durchführung derjenigen Verfahren, bei denen große flüssige Massen zu bewegen sind, z. B. des TALBOT-Verfahrens, ferner als Vorfrischofen oder Vorfrischmischer sowie Einschmelzofen für das Elektrostahlverfahren.

Damit der Ofenkörper bewegt werden kann, ist es erforderlich, ihn durch eine Eisen- und Blechkonstruktion vollständig einzuschließen, wobei darauf zu achten ist, daß dem Mauerwerk genügend Platz für die Ausdehnung bleibt.

In Abb. 211 ist z. B. zu erkennen, daß die über das Gewölbe *a* geführten Querträger *b* einen genügenden Zwischenraum freilassen, so daß das Gewölbe steigen kann. Der Herd ruht auf Schaukelwellen *c* und ist auf einer starren Unterlage oder Rollen *d* gelagert. An einer vorgezogenen Nase *e* der Wiege greift der Kippmechanismus an. Das Kippen erfolgt auf hydraulischem oder elektrischem Wege. Bei Anwendung von Druckwasser sind zwei um einen Zapfen *f* schwingende Zylinder *g* vorgesehen, von denen jeder einzelne in der Lage ist, das Kippen allein auszuführen. Das obere Ende der Kolbenstange ist durch ein starkes Bolzengelenk *h* mit dem Ofengerüst verbunden. Neuere Öfen werden meistens elektrisch gekippt, aus Gründen, die mehr in der besseren Vertrautheit mit elektrischen Einrichtungen zu suchen sind, als in den Vorteilen des elektrischen Antriebs gegenüber Druckwasser. Bei Verwendung elektrischer Energie erfolgt der Antrieb mittels Zahnrädervorgelege, welche in eine Zahnstange eingreifen, die drehbar gelagert ist und mit Bolzengelenk an der Ofenwiege angreift. In der Kippstellung fließt das Metall durch die Ausgußschnauze *i* aus. Die Brenner nehmen an der Kippbewegung nicht teil, sind aber auf Rollen gelagert, so daß sie etwas von dem Ofen zurückgezogen werden können, wenn gekippt werden soll. Bei der in der Abb. 211 gezeichneten Lagerung auf Rollen kann auch während des Kippens geheizt werden, da der Ofen sich um seinen Mittelpunkt dreht, eine Verschiebung gegen den kreisförmigen Brenner also nicht eintritt.

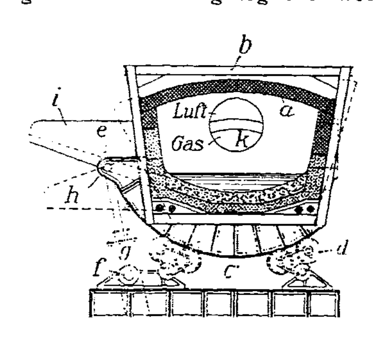


Abb. 211. Kippbarer SIEMENS-MARTIN-Ofen von A.-G. LAUCHHAMMER, Düsseldorf.

Als Vorteile des kippbaren Ofens sind zu nennen, daß die Schlacke nach Bedarf jederzeit schnell entfernt werden kann und die Ausbesserung des entleerten Ofens leichter zu bewerkstelligen ist. Die Zeit für das Öffnen und Schließen des Stichlochs wird erspart, und der Abstich kann im gewünschten Augenblick schnell erfolgen, was für Herstellung besonderer Qualitäten nicht zu unterschätzen ist. Daß der Kippofen für das TALBOT-, HOESCH- und die kombinierten Verfahren Vorteile bietet, geht aus der Beschreibung der Prozesse hervor.

2. Metallurgisches.

a) Das basische SIEMENS-MARTIN-Verfahren. Der basisch zugestellte SIEMENS-MARTIN-Ofen ist für alle Arbeiten verwendbar, bei denen ein Herdofen in Frage kommt. Selbst in denjenigen Fällen, in denen die Frischarbeit gegenüber der Schmelzarbeit zurücktritt, wird man zur Erzeugung besonders weicher, also kohlenstoffarmer Qualitäten einen basischen Ofen anwenden. Dies erklärt sich daraus, daß die Sauerstoffkonzentration im Metallbade für die zur Entkohlung bis auf unter 0,1% *C* liegenden Werte beim basischen Ofen leicht zu erreichen ist, während ein saurer Herd infolge des lebhaften Bestrebens der Kieselsäure, sich mit dem Eisenoxydul zu vereinigen, letzteres dem Eisenbade fortwährend entzieht und so dessen Einwirkung auf den Kohlenstoff verlangsamt.

Das Schrotroheisenverfahren. Die Hauptaufgabe ist das Umschmelzen von Schmiedeeisenschrot, während der Zusatz von Roheisen hauptsächlich dazu dient, das Eisen vor allzustarker Verbrennung zu schützen. Das Gewichtsverhältnis von Schrot zu Roheisen richtet sich meist nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten.

Als Beispiel für den metallurgischen Verlauf des Schrotroheisenverfahrens sei eine Charge nach den Untersuchungen von PETERSEN (*Stahl u. Eisen* **1910**, 1) bebeschrieben, deren Verlauf aus Tabelle 4 und Abb. 212 ersichtlich ist.

Tabelle 4.
Beispiel für den metallurgischen Verlauf des basischen Schrotroheisenverfahrens (PETERSEN).

Zeit der Probenahme	Analysen des Metalls in Prozenten					Analysen der Schlacke in Prozenten					Einsatz und Zusätze	Bemerkungen
	C	*P*	*Mn*	*Si*	*S*	*FeO*	*MnO*	*CaO*	P_2O_5	SiO_2		
	–	–	–	–	–						18 860 *kg* Schrot	Dauer des Chargierens 1^h
	4,24	0,088	3,16	0,57	0,030	–	–	–	–	–	11 270 „ Stahlroheisen, flüssig	
	(1,66)	(0,056)	(1,58)	Mittlere Zusammensetzung des Gemisches (errechnet)								
2^{00}	1,04	0,026	0,35	Spur	0,032	20,26	20,63	31,63	1,42	14,60	200 *kg* Erz	
2^{20}	0,72	0,014	0,27	„	0,028	25,84	21,92	27,90	2,06	14,80	200 „ „	
2^{50}	0,64	0,014	0,27	„	0,030	23,65	20,30	31,16	1,95	15,40	150 „ „	
3^{10}	0,44	0,017	0,26	„	0,030	21,06	19,73	31,94	1,79	16,60	100 „ „	
3^{30}	0,16	0,024	0,32	„	0,038	17,33	18,00	31,01	1,49	17,50	Zusammen 800 *kg*	
3^{40}	0,10	0,026	0,37	„	0,040	15,47	17,22	31,01	1,51	18,60	Kalk zugesetzt	
3^{50}	0,08	0,021	0,33	„	0,036	23,47	18,90	27,79	1,37	15,00	600 *kg* Spiegeleisen, 200 *kg* Ferromangan	
4^{10}	0,11	0,038	0,64	„	0,030	–	–	–	–	–		Fertigprobe

Wie aus der Tabelle hervorgeht, war der Einsatz phosphorarm und enthielt auch wenig Silicium, dessen Oxydation bereits beendigt war, als nach 2^h das gesamte Metallbad flüssig war. Der Erzzusatz erfolgte in mehreren Posten, indem erst dann eine neue Menge zugesetzt wurde, nachdem das Verhalten des Metallbades erkennen ließ, daß die Hauptwirkung des voraufgegangenen Zusatzes nahezu erschöpft war. Das wichtigste Merkmal hierbei ist die Gasentwicklung, hervorgerufen durch die Kohlenoxydbildung während der Oxydation des Kohlenstoffs, welche das Bad unruhig macht, gleichzeitig aber auch eine innige Mischung der oxydierenden Schlacke mit dem Metall und eine Durchmischung des letzteren zur Folge hat. Der Kohlenstoff verbrennt ziemlich gleichmäßig bis zu einem Mindestwert von 0,08%. Das Mangan verbrennt zuerst gleichmäßig und erreicht nach etwa 3^h einen Wert von 0,26%, der dann allmählich wieder ansteigt. Nach kaum 4^h ist der Prozeß beendigt, und es bedarf nur noch der Desoxydation (in Abb. 212 gestrichelt angedeutet), um zur Zusammensetzung des Fertigstahls zu gelangen.

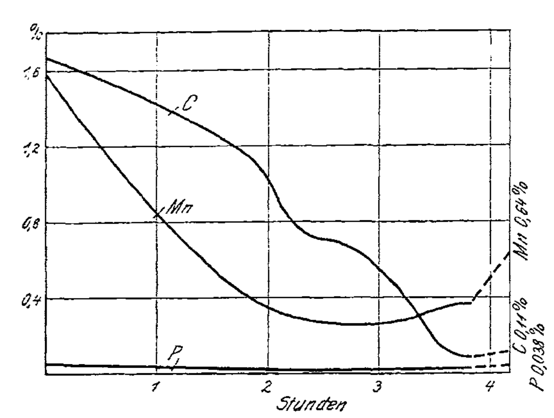


Abb. 212. Metallurgischer Verlauf des Schrotroheisenverfahrens im basischen SIEMENS-MARTIN-Ofen (PETERSEN).

Das Roheisenerzverfahren. Das Roheisenerzverfahren bezweckt die Durchführung des Frischprozesses im basischen Herdofen. Die Notwendigkeit hierzu liegt dann vor, wenn die Verhältnisse nicht gestatten, ein für eines der Windfrischverfahren geeignetes Roheisen herzustellen. Um zu zeigen, wie sich in einem derartigen Fall das SIEMENS-MARTIN-Verfahren gestaltet, sei nach den Versuchen von PETERSEN (*Stahl u. Eisen* **1910**, 1) in Tabelle 5 und Abb. 213 ein Beispiel wiedergegeben.

Tabelle 5.

Beispiel für den Verlauf des Roheisenerzverfahrens (PETERSEN).

Einsatz: 22400 *kg* Roheisen (3,61% *C*, 2,32% *Mn*, 1,89% *Si*, 0,044% *S*, 0,67% *P*); 4700 *kg* schwedischer Magneteisenstein; 900 *kg* südrussische Erze.

Zeit der Probenahme	Analysen des Metalls in Prozenten					Analysen der Schlacke in Prozenten				Zusätze
	C	*Mn*	*P*	*Si*	*S*	SiO_2	*FeO*	*MnO*	P_2O_5	
1	2,72	0,038	0,005	0,500	0,030	20,99	33,25	10,86	7,33	
1^{30}	2,45	0,046	0,035	0,050	0,030	20,98	33,70	11,00	7,30	Erzzusätze
2	2,34	0,046	0,027	0,031	0,028	21,15	30,14	11,29	6,96	
2^{30}	1,94	0,054	0,020	0,042	0,026	22,35	24,47	11,68	7,59	Kalksteinzuschlag 3–4%
3	1,76	0,061	0,040	0,065	0,026	23,66	19,02	11,91	7,81	
3^{30}	1,68	0,084	0,044	0,033	0,030	23,83	15,57	12,24	7,95	
4	1,17	0,154	0,065	0,053	0,026	24,55	11,12	12,19	7,40	
4^{15}	1,14	0,199	0,094	0,035	0,034	25,76	9,57	11,80	7,21	
4^{30}	0,82	0,261	0,140	0,017	0,028	nicht genommen				
5	0,71	0,307	0,138	0,015	0,028	22,67	7,44	10,43	6,41	400 *kg* südrussische Erze
5^{15}	0,61	0,192	0,051	0,031	0,040	21,32	11,46	9,67	5,43	400 " " "
5^{25}	0,375	0,253	0,019	0,015	0,036	22,56	9,90	9,28	6,89	400 " " "
6^{15}	0,090	0,261	0,059	0,010	0,030	21,87	10,57	8,38	6,30	
6^{30}	0,084	0,269	0,035	0,020	0,038	21,17	10,34	7,95	6,21	160 *kg* Ferromangan
6^{45}	0,087	0,499	0,067	0,004	0,042	20,29	9,45	9,24	5,73	

Der Kohlenstoff nimmt, von Schwankungen abgesehen, ziemlich regelmäßig ab und erreicht nach 6^h den Wert von 0,09%. Von besonderem Interesse ist die Mangankurve. Bereits nach 1^h ist der Mangangehalt auf wenige hundertstel Prozent gesunken, um zunächst während längerer Zeit auf dieser Höhe zu verweilen. Nach etwa 3^h beginnt die *Mn*-Kurve anzusteigen und zeigt einen Gehalt von 0,3%. Auch der Phosphor, der zunächst bis auf Spuren entfernt worden ist, kehrt allmählich wieder in das Eisenbad zurück (Rückphosphorung) und erreicht nach $4^{1/2\,h}$ die Höhe von 0,14%, um später wieder auf den zulässigen Betrag zu sinken. Aus diesem Verlauf geht also hervor, daß in einer gewissen Periode des Prozesses letzterer gewissermaßen umkehrt, indem aus der Schlacke Fremdkörper, Mangan und Phosphor reduziert werden, statt, wie dies der Aufgabe des Verfahrens entsprechen würde, infolge Oxydation aus dem Metall auszutreten. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie im Gestell des Hochofens. Solange eine eisenreiche Schlacke vorliegt, wird durch den Kohlenstoff des Metallbades Eisen reduziert; sobald aber die Konzentration der Schlacke an *FeO* abnimmt, erstreckt sich die reduzierende Wirkung des Kohlenstoffs auch auf die Oxyde des Mangans und Phosphors. Vergleicht man die einzelnen Werte für *FeO* in Tabelle 5, so bemerkt man, daß in den ersten 3^h im Mittel weit

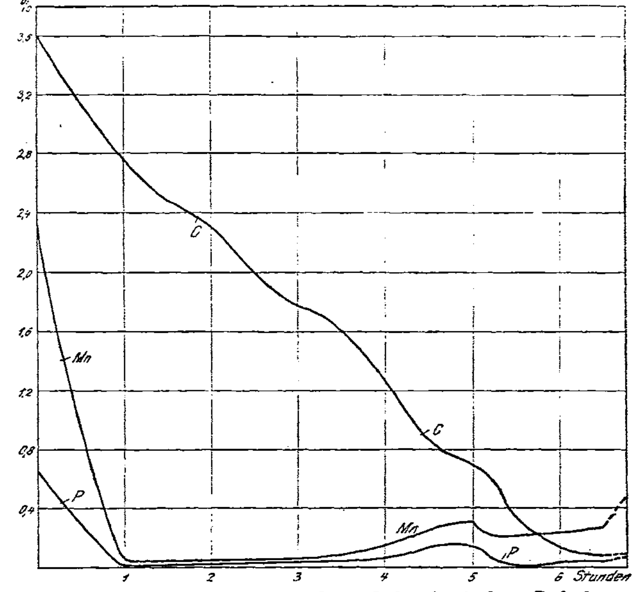


Abb. 213. Metallurgischer Verlauf des basischen Roheisenerzprozesses (PETERSEN).

über 20% *FeO* in der Schlacke enthalten sind, nach der vierten jedoch weniger als 10%. Gegen Ende des Prozesses ist auch die Temperatur des Bades sehr stark gestiegen, und es konnte bei dem geringen Eisenoxydulgehalt der Schlacke die endgültige Entphosphorung nicht eher erfolgen, als bis der Kohlenstoff verschwunden war, ein Vorgang, der ja mit den Erfahrungen des THOMAS-Prozesses übereinstimmt.

Während beim Schrotroheisenverfahren in der Regel auch das Roheisen fest aufgegeben wird, pflegt man das Roheisenerzverfahren in der Weise durchzuführen, daß das Roheisen flüssig aufgegeben wird (flüssiger Einsatz). Man gewinnt hierdurch die Zeit, die zum Schmelzen des Roheisens aufgewendet werden müßte, und spart dadurch an Brennstoff.

Das MONELL-Verfahren. Die Geschwindigkeit der Frischwirkung beim Roheisenerzverfahren läßt sich dadurch steigern, daß man nach dem MONELL-Verfahren, bevor das Roheisen in den Ofen eingeführt wird, die Erz- und Kalkzuschläge in dem Ofen möglichst hoch erhitzt. Gießt man nun das flüssige Roheisen auf die stark vorgewärmten Zuschläge, so entsteht eine stürmische Reaktion, in deren Verfolg ein Teil der verbrauchten Schlacke abfließt, so daß durch weitere Erzzusätze die zurückbleibende Schlacke wieder wirkungsvoller gemacht werden kann.

Das BERTRAND-THIEL-Verfahren. Die Durchführung des Roheisenerzverfahrens in einem Ofen hat den Nachteil, daß in dem Maße, wie die Frischarbeit fortschreitet, die Schlacke ärmer an *FeO* wird, so daß gegen Ende des Prozesses, wo ohnehin die zu oxydierenden Körper im Metall sehr verdünnt sind, die Reaktion durch die geringe *FeO*-Konzentration der Schlacke noch weiter geschwächt wird. Der Gedanke der Erfinder bestand nun darin, den Frischprozeß zu teilen und in zwei getrennten Öfen auszuführen. Im ersten Ofen sollte die Hauptmenge der Fremdkörper oxydiert werden unter Zurücklassung einer weitgehend ausgenutzten, also eisenarmen Schlacke von hohem Phosphorgehalt. Hierauf sollte das vorgefrischte Metallbad abgestochen und in den zweiten Ofen übergeführt werden, in dem eine neue, eisenoxydreiche und also wirksame Schlacke den Frischvorgang beendigen sollte. Die Benutzung von 2 Öfen hat gewisse Unbequemlichkeiten zur Folge, die durch das HOESCH-Verfahren behoben wurden.

Das HOESCH-Verfahren. Dieses Verfahren stellt eine besondere Ausführungsform des BERTRAND-THIEL-Verfahrens dar. Während dieses zu seiner Durchführung zweier Öfen bedarf, läßt sich der gleiche metallurgische Vorgang beim HOESCH-Verfahren in einem Ofen erreichen.

Das TALBOT-Verfahren. Die Oxydationsgeschwindigkeit wird in erster Linie durch die Temperatur beeinflußt, die bei den bisher besprochenen Verfahren in ziemlich weiten Grenzen schwankt. Zu Beginn des Frischens übersteigt sie den Schmelzpunkt des Roheisens nicht erheblich, während gegen Ende des Prozesses die Temperatur über dem Schmelzpunkt des reinen Eisens liegen muß. Bei dem TALBOT-Verfahren herrscht während des ganzen Prozesses eine hohe Temperatur, was in folgender Weise ermöglicht wird: Das Fassungsvermögen des Herdofens wird derart vergrößert, daß er mehrere Chargen aufnehmen kann. Der gesamte Inhalt wird heruntergefrischt und ein Teil (z. B. $^1/_4$) abgegossen, desoxydiert und weiterverarbeitet. In den zurückbleibenden oxydierten Sumpf kommt frisches Roheisen, welches sofort energisch in Reaktion tritt. Wieder wird die gesamte Eisenmenge fertiggefrischt, ein Teil abgegossen und durch frisches Roheisen ersetzt. Die Desoxydation des abgegossenen Teiles erfolgt in der Pfanne. Zur Durchführung dieses Prozesses bedarf es kippbarer MARTIN-Öfen (vgl. S. 273), damit die verbrauchte Schlacke sowie ein Teil des Metalls nach Belieben abgegossen werden können.

b) Das saure SIEMENS-MARTIN-Verfahren. Wenn bei der Stahlherstellung im Herdofen keine Entphosphorung verlangt wird, kann auf saurem Herde gearbeitet werden. Dieses Verfahren findet sich häufig in denjenigen Betrieben, in denen der erzeugte Stahl zu Stahlformguß verarbeitet wird.

Beispiel. In Tabelle 6 sowie Abb. 214 ist ein Beispiel nach unveröffentlichten Versuchen von FRINGS wiedergegeben.

Der Verlauf der Kurve läßt erkennen, daß nach beendigtem Einschmelzen des Einsatzes der Kohlenstoff gleichmäßig verbrennt bis zu der gewünschten Höhe; Mangan- und Siliciumgehalt sinken nicht wesentlich unter 0,1%. Infolge des höheren Siliciumgehalts im Metallbade ist es leichter, den sauren Stahl frei von Gasblasen zu halten als den basischen.

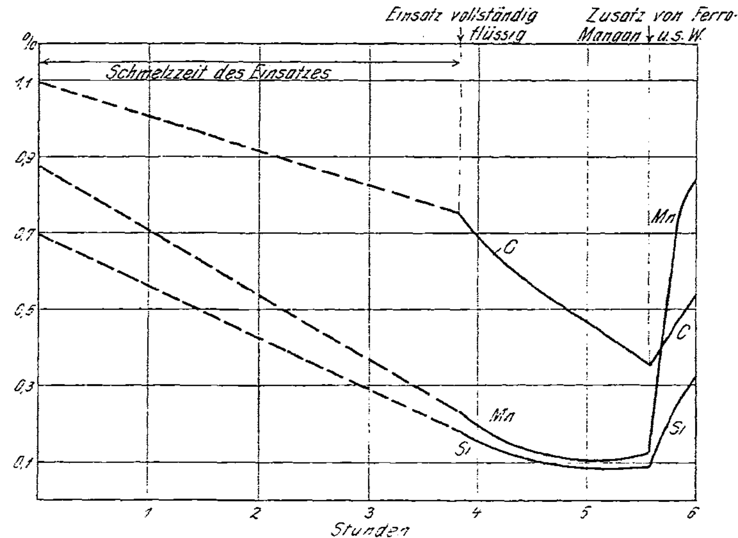


Abb. 214. Beispiel für den metallurgischen Verlauf des sauren SIEMENS-MARTIN-Verfahrens (FRINGS).

Tabelle 6.

ispiel für den metallurgischen Verlauf des sauren SIEMENS-MARTIN-Verfahrens.

Einsatz = Hämatit (*C* 4,2%, *Si* 2,44%, *Mn* 1,37%) . . . . 950 *kg*
Stahlformgußabfälle (*C* 0,36%, *Si* 0,4%, *Mn* 0,5%) . . . . 2150 „
Blechschrot . . . . 1300 „
Rohrschrot . . . . 400 „
4800 *kg*

Zusatz von: Spiegeleisen (*C* 4,5%, *Mn* 11,6%) . . . . 300 *kg*
Ferromangan (*C* 4,7%, *Mn* 78,3%) . . . . 70 „
Ferrosilicium . (*Si* 12,5%) 60 „

Zeit nach Beginn des Chargierens	Zusammensetzung des Metallbades					Zusammensetzung der Schlacke		
	C	*Si*	*Mn*	*P*	*S*	*FeO*	*MnO*	SiO_2
–	1,10	0,70	0,88	0,075	0,048	Berechnete mittlere Zusammensetzung des Einsatzes		
3h 50′	0,75	0,18	0,23	0,078	0,076	30,9	10,5	54,6
4h 10′	0,63	0,12	0,16	0,073	0,076	31,3	10,3	54,3
4h 30′	0,55	0,10	0,13	0,079	0,075	30,4	9,6	55,3
4h 50′	0,51	0,09	0,10	0,078	0,075	28,6	9,5	57,0
5h 10′	0,44	0,08	0,10	0,079	0,079	27,2	9,3	57,3
5h 35′	0,35	0,09	0,12	0,079	0,083	29,5	8,9	57,2
5h 40′	0,38	0,14	0,33	0,078	0,084	29,0	8,9	57,1
5h 50′	0,48	0,25	0,75	0,079	0,075	26,3	11,0	57,6
6h 00′	0,53	0,32	0,85	0,079	0,071	24,5	13,8	56,6

3. Gesamtanlage eines MARTIN-Werks und Erzeugung.

Den Mittelpunkt einer SIEMENS-MARTIN-Werksanlage (Abb. 215) bildet der Schmelzofen *A* mit seinen Kammern *B*, der bei dem hier abgebildeten Beispiel mit Generatorgas betrieben wird. Zur Erzeugung des Gases dienen die Gaserzeuger *M*, die in einer von dem Ofenhaus getrennten Halle untergebracht sind, damit die Arbeiten in der Ofen- und Gießhalle nicht durch den staubigen Betrieb der Gas-

erzeuger beeinträchtigt werden. In der Gaserzeugerhalle, die meist parallel zur Ofenhalle angeordnet ist, werden die in Waggons ankommenden Kohlen in eine Grube *L* entladen und von hier aus durch einen Selbstgreiferkran *S* in die Blechbunker *T* gefördert, die sich über den einzelnen Generatoren befinden und genügend Raum für eine Tagesfüllung bieten. Durch Klappschnauzen erfolgt das Füllen der Kohlentrichter, deren Inhalt durch Senken des Verschlußkonus in den Schacht entleert wird. Die Asche, welche kontinuierlich über den Rand der Drehschüssel abgeworfen wird, fällt auf ein Transportband und wird in eine (punktiert gezeichnete) Grube gestürzt, aus der sie der Selbstgreifer herausnimmt und in Eisenbahnwagen entleert. Das Gas der Gaserzeuger, welches für mehrere in einer Achse liegende Öfen bestimmt ist, wird in einem Rohr oder unterirdischen Kanal *N* gesammelt und durch kleinere Kanäle *O* auf die einzelnen Öfen verteilt. Zweckmäßig ist es, jeden Ofen durch 2–3 Generatoren getrennt zu beheizen, damit Ungleichmäßigkeiten, Reinigungsarbeiten u. dgl. an einem Ofen und seinen Kanälen nicht auch den Betrieb der anderen Öfen stören. Durch Verbindungsleitungen kann trotzdem die Möglichkeit vorgesehen werden, das Gas eines Ofens zu einem zweiten hinüber-

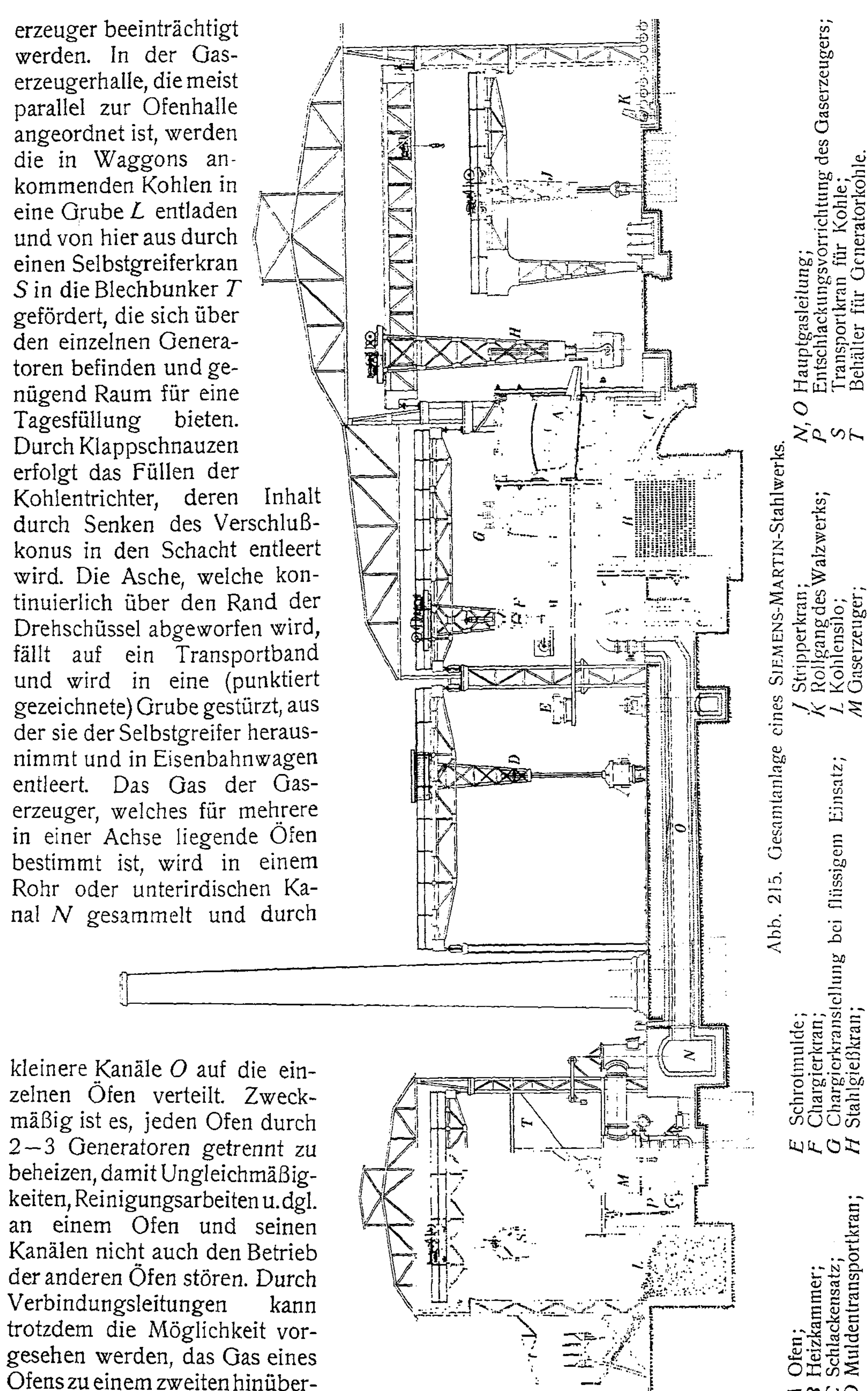


Abb. 215. Gesamtanlage eines Siemens-Martin-Stahlwerks.

A Ofen; *B* Heizkammer; *C* Schlackensatz; *D* Muldentransportkran; *E* Schrotmulde; *F* Chargierkran; *G* Chargierkranstellung bei flüssigem Einsatz; *H* Stahlgießkran; *J* Stripperkran; *K* Rollgang des Walzwerks; *L* Kohlensilo; *M* Gaserzeuger; *N*, *O* Hauptgasleitung; *P* Entschlackungsvorrichtung des Gaserzeugers; *S* Transportkran für Kohle; *T* Behälter für Generatorkohle.

zuleiten. Ein Ofen von 15—30 *t* Fassung vermag in 24^h 4—6 Chargen zu verarbeiten, was einer Tagesleistung von 100—130 *t* entspricht. In kippbaren Öfen werden bis zu 300 *t* täglich verarbeitet. Der Brennstoffverbrauch ist bedingt durch die Zusammensetzung und Art des Brennstoffs, das Erzeugnis und die Ofenkonstruktion und beträgt 20—30% vom Einsatz. Nachdem die Charge beendigt ist, wird sie in die Gießpfanne abgestochen und von dem Gießkran *H* über die Gußform gefahren. Das Verfahren beim Gießen ist das gleiche wie im THOMAS-Werk. Bei der hier skizzierten Anlage erfolgt das Strippen durch einen Halbportalkran *J*, der den Vorteil bietet, unter dem Gießkran wegfahren zu können, ohne dessen Arbeiten an den Öfen zu hindern. In größeren Anlagen sind auch 2 Laufkräne übereinander angeordnet, von denen jeder als Gieß- oder Hilfskran benutzt werden kann.

Der Platz zwischen der Gaserzeugerhalle und den Öfen ist in der Regel für die Lagerung des Schrots vorgesehen, der entweder von Hand oder mit Magnetkranen entladen und zwischen den Gleisen gestapelt wird. Hier werden die Mulden *E* gefüllt, von dem Muldenkran *D* gefaßt und auf einen Vorbau der Ofenhalle abgestellt. Der Chargierkran *F*, der um 360° drehbar ist, nimmt die Mulden nach Bedarf weg, führt sie durch die geöffnete Beschickungstür in den Ofen ein (punktiert gezeichnet) und kippt sie um. Um ein häufiges Öffnen der Türen und eine dadurch bewirkte Abkühlung des Ofeninnern zu vermeiden, sucht man das Ladegewicht einer Mulde möglichst groß zu machen. Von Kernschrot, Träger-, Schienenenden u. dgl. faßt eine Mulde 2000—3000 *kg*, sperrige Stücke dagegen, Drahtabfälle, Drehspäne, Alteisen, nehmen ein so großes Volumen ein, daß dieselbe Mulde nur einige 100 *kg* aufnehmen kann. Um diesem Übelstand abzuhelfen, werden neuerdings Schrotpaketierpressen (System LOHR) mit elektrischem Antrieb aufgestellt, die in der Lage sind, etwa 70 *t* Schrot in einer Schicht in Pakete zusammenzupressen, die der Muldengröße entsprechen.

Nach den SIEMENS-MARTIN-Verfahren lassen sich alle Stahlsorten herstellen, da Zusätze zwecks Erreichung einer bestimmten Zusammensetzung nach Belieben gegeben werden können. In dieser Hinsicht sind die SIEMENS-MARTIN-Verfahren den Windfrischverfahren überlegen, bei denen infolge des Wegfalls einer besonderen Beheizung des fertigen Bades die Möglichkeit nicht gegeben ist, das gleichmäßige Lösen größerer Mengen von Zusätzen abzuwarten. Die Frage nach dem Unterschied zwischen dem auf basischem oder auf saurem Herd hergestellten Stahl ist noch nicht gelöst. Für viele Verwendungszwecke zieht man sauren Stahl vor. Daß es leichter ist, aus saurem Stahl dichte Gußstücke zu erzielen, wurde bereits erwähnt. Die SIEMENS-MARTIN-Schlacken sind in ihrer Zusammensetzung sehr verschieden, je nach dem Verfahren, bei welchem sie gefallen sind. Endschlacken (d. s. solche, die gegen Ende des Frischvorgangs vorhanden sind) pflegen eisenreich genug zu sein, um im Hochofen Verwendung finden zu können. In besonderen Fällen, z. B. beim HOESCH-Prozeß, ist die Vorschlacke phosphorreich genug, um zur Herstellung von Phosphatmehl zu dienen.

XVI. Das Tiegelschmelzverfahren.

Geschichtliches. Bis zum Jahre 1740 wurde alles schmiedbare Eisen ausschließlich mittels des Frischfeuerverfahrens (vgl. S. 211) hergestellt, wobei die Temperatur nicht hoch genug war, um das Erzeugnis im flüssigen Zustande zu erhalten. Die Folge davon war, daß das Erzeugnis mit Schlackeneinschlüssen durchsetzt war, die das Metall in Form gestreckter Fäden durchzogen. Wurde der Stahl nun zu Gegenständen von geringem Querschnitt verarbeitet, so machten sich diese Einschlüsse umso unangenehmer bemerkbar, als ihre Wirkungen erst fühlbar wurden, nachdem schon viel Arbeit und Kosten aufgewendet waren. Derartige Mißerfolge bei der Herstellung feiner Uhrfedern brachten den Uhrmacher BENJAMIN HUNTSMAN aus Sheffield auf den Gedanken, den Frischfeuerstahl dadurch von seinen Verunreinigungen zu befreien, daß er ihn in allseitig geschlossenen Gefäßen (Tiegeln) umschmolz und so eine Trennung des spezifisch schwereren Eisens von der leichteren Schlacke bewirkte. Die Hauptschwierigkeit bestand in der Herstellung genügend feuerfester Tiegel; indessen waren bereits gegen Ende der Sechzigerjahre des 18. Jahrhunderts in der Umgebung von Sheffield eine Anzahl von Tiegelstahlwerken in Betrieb. Da von diesen das Verfahren sorgfältig geheimgehalten wurde, war England lange Zeit alleiniger Erzeuger von Tiegelstahl. Erst ein halbes

Jahrhundert später wurde durch FRIEDRICH KRUPP in Essen die Tiegelstahlerzeugung in Deutschland eingeführt und bald in einem wichtigen Punkte verbessert. Auf den englischen Werken wurde nämlich der Inhalt nur je eines Tiegels zu einem Block gegossen und verarbeitet. Da höchstens 40 *kg* in einem Tiegel geschmolzen werden konnten, waren die einzelnen Schmiedestücke auf dieses Höchstgewicht begrenzt. Meist wurde der englische Stahl auch in erster Linie in Form von Stangen zur Herstellung von Werkzeugen benutzt. Die KRUPPsche Vervollkommnung des Tiegelstahlverfahrens bestand nun darin, daß der Inhalt vieler Tiegel vereinigt und zu einem großen Stahlblock gegossen wurde. Diese Erfindung ermöglichte die Herstellung schwerer Schmiedestücke, wie Geschützrohre u. dgl., und sicherte der deutschen Stahlindustrie einen wesentlichen Vorsprung. Nachdem 1851 die Bochumer Gußstahlfabrik aus geschmolzenem Stahl Formgußstücke herzustellen vermochte, war ein weiterer Schritt getan, der insbesondere für den Maschinenbau von erheblicher Bedeutung war, da es nunmehr möglich war, Maschinenteile von verwickelten Formen aus Stahl statt wie bisher aus Gußeisen herzustellen.

Die Tiegel.

Die Tiegel werden in Anbetracht der großen Wichtigkeit einer sorgfältigen Fabrikation meistens von den Stahlwerken selbst hergestellt. Als Rohstoffe dienen in der Hauptsache feuerfester Ton und Graphit, ferner gebrannter Ton, Koks, Holzkohlen und Scherben alter Tiegel, die gemahlen, gesiebt und in dem gewünschten Verhältnis gemischt werden.

Der Graphit hat neben seiner Eigenschaft als Magermittel noch die Aufgabe, das Metallbad gegen die Einwirkung der oxydierenden Gase zu schützen, die den Tiegel umspülen und durch die Poren ins Innere dringen. Früher wurden die Tiegel von Hand geformt, heute werden meistens Tiegelpressen angewendet. Damit die fertig geformten Tiegel nicht reißen, müssen sie langsam getrocknet und vor dem Einsetzen in den Schmelzofen bis zur Rotglut gebrannt werden. Die Tiegel, welche für einen Einsatz von 30—50 *kg* bemessen werden, sind nach einigen Schmelzungen unbrauchbar und werden als Magerungsmittel bei Herstellung von neuen Tiegeln wieder verwendet. In manchen Tiegelstahlwerken werden die Tiegel überhaupt nur einmal gebraucht, mit Rücksicht auf die Sicherheit beim Schmelzen und Gießen und die Gleichmäßigkeit des Stahles, da die Tiegelwände von dem geschmolzenen Stahl angegriffen werden und ihre Einwirkung auf dessen Zusammensetzung (Aufnahme von *C* und *Si*) sich bei mehrmaligem Gebrauch ändert.

Die Öfen.

Koksöfen. In kleineren Anlagen, die mit nur wenigen Tiegeln arbeiten, werden diese in kleine Gebläseschachtöfen eingesetzt, die mit Koks angefüllt sind. Der mit einem Deckel versehene Tiegel ist vollständig von Koks umgeben und bedeckt.

Öfen mit Gasfeuerung. Die Erfindung des Regenerativsystems durch SIEMENS gab die Möglichkeit, das Tiegelstahlschmelzen im Flammofen durchzuführen, da durch Vorwärmung von Gas und Luft höhere Temperaturen erzeugt werden können, als es mit einfachen Rostfeuerungen möglich war.

Wie bei dem MARTIN-Ofen sind die Tiegelstahlöfen mit 2 Brennern versehen, von denen der eine Gas und Luft, die in Wärmespeichern vorgewärmt worden sind, einführt, während der andere die verbrannten Gase einem zweiten Wärmespeicherpaar zuführt, das die überschüssige Wärme aufnimmt. Durch regelmäßigen Wechsel der Flammenrichtung wird eine gleichmäßige Beheizung aller Tiegel bewirkt. Die Tiegel stehen auf einer Herdsohle, die entweder unterhalb oder oberhalb der Hüttenflur gelegen ist. Im ersteren Falle (Tieföfen) ist der Herdraum durch ein Gewölbe abgedeckt (Abb. 216), das beim Gießen abgehoben wird, damit die Tiegel mit Zangen gefaßt werden können. In der Regel liegen 2 bis 4 Kammern nebeneinander, von denen jede 6—12 Tiegel faßt.

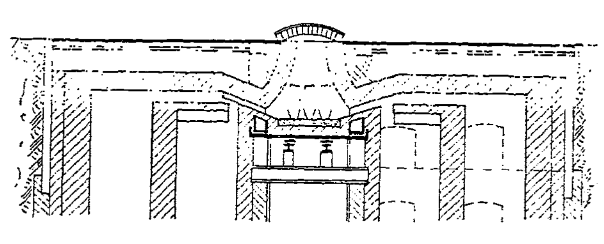


Abb. 216. Tiegelofen.

Oberirdische Öfen sind ganz nach Art der MARTIN-Öfen gebaut. Sie sind in größeren Betrieben am Platz und fassen 40—120 Tiegel. Diese stehen auf einer feuerfesten Sohle aus Quarzsand. Infolge der größeren Herdlänge ist die Wärmeausnutzung besser als bei den kurz gebauten Tieföfen. Neuerdings hat die Beheizung kleiner Tiegelöfen mit flüssigen Brennstoffen, insbesondere des bei der Kokerei als Nebenprodukt gewonnenen Teeröls, an Bedeutung gewonnen.

Betrieb und Leistungen. Nach beendigtem Schmelzen nimmt man die Tiegel mit Hilfe von eisernen, an Laufschienen hängenden Zangen aus dem Ofen heraus und gießt ihren Inhalt entweder unmittelbar in die Formen oder vereinigt das Metall aller Tiegel zunächst in einer Gießpfanne, deren Inhalt in gleicher Weise, wie früher besprochen, in die Gießform entleert wird. In jedem Falle muß der Guß in ununterbrochenem Strom erfolgen, was nur mit einer großen Zahl von Arbeitern möglich ist, die in peinlichster Ordnung die gefüllten Tiegel zur Form tragen. In großem Maßstabe wurde Tiegelstahl bei KRUPP erzeugt; nicht nur für Kriegszwecke, sondern in gleichem Maße für den Bedarf der Eisenbahnen, des Schiff- und allgemeinen Maschinenbaues und sonstige Zwecke. Es wurden Tiegelstahlblöcke bis zu einem Gewicht von 85000 *kg* hergestellt und dazu bis zu 1800 Tiegel aus einer Schmelzung zusammengegossen. Infolge der Fortschritte in der Erzeugung von SIEMENS-MARTIN- und Elektrostahl ist die Herstellung von Tiegelstahl, der höheren Kosten wegen, mengenmäßig in den Hintergrund getreten; hinsichtlich Güte ist er aber immer noch unübertroffen.

Metallurgisches.

Da bei dem Tiegelstahlschmelzen der Einsatz in einem allseitig möglichst geschlossenen, wenig zugänglichen Behälter geschmolzen wird, kann eine wesentliche Veränderung der Zusammensetzung nicht erwartet werden. Insbesondere ist eine Entfernung der schädlichen Bestandteile Schwefel und Phosphor nicht möglich, woraus sich die Notwendigkeit ergibt, bereits bei der Wahl des Einsatzes auf möglichst reines Material zu achten. Zur Erzeugung der besten Tiegelstahlsorten geeignet galt früher ein Einsatz aus Frischfeuerstahl, der, wie dies bereits durch den Erfinder geschah, lediglich umgeschmolzen wurde. Dieser mußte also bereits den Kohlenstoffgehalt besitzen, der von dem umgeschmolzenen Stahl verlangt wurde. Infolge des rasch steigenden Preises des mit Holzkohlen erzeugten Frischfeuerstahls ersetzte man diesen ganz oder zum Teil durch den billigeren Puddelstahl. Zur Herstellung besonders harter, kohlenstoffreicher Stahlsorten genügt der Kohlenstoffgehalt der beiden genannten Stahlsorten nicht, und man benutzt daher in derartigen Fällen Zementstahl allein oder in Mischung mit den anderen Stahlsorten. Da der Preis aller dieser Stahlsorten sehr hoch ist, sucht man den Einsatz dadurch zu verbilligen, daß man an die Stelle des Schweißstahls Bessemer- oder Martinstahl setzt und zur Kohlung schwedisches Roheisen von möglichst hohem Reinheitsgrad benutzt. Zur Erzeugung von Spezialstahl werden die entsprechenden Zusätze, wie Nickel, Chrom, Wolfram u. dgl., gleichzeitig mit in die Tiegel eingesetzt. Vielfach fügt man eine gewisse Menge Braunstein zu, aus dem etwas Mangan in den Stahl übergeht.

Der metallurgische Verlauf des Tiegelstahlschmelzens ist, wenn auch keine wesentlichen Veränderungen des Tiegelgehalts zu erwarten sind, doch von einem gewissen Einfluß auf die Zusammensetzung des Enderzeugnisses. Während des Einschmelzens bildet sich eine eisenreiche Schlacke, die hauptsächlich durch den auf der Oberfläche des Einsatzes haftenden Rost und Hammerschlag sowie die Schlackeneinschlüsse im Metall selbst gebildet wird. Ist die Schmelzung beendigt, so reagiert der Kohlenstoff des flüssigen Stahles mit der eisenreichen Schlacke unter Bildung von Kohlenoxyd, wodurch ein Aufwallen des Bades hervorgerufen wird. In dem Maße, wie die Schlacke ärmer an Eisen wird, nimmt die Kohlenoxydbildung

ab, und der Stahl beruhigt sich. Mit den Tiegelwandungen findet insofern eine Umsetzung statt, als der flüssige Stahl Kohlenstoff aufnimmt und Kieselsäure reduziert. Je heißer der Stahl eingeschmolzen wird und je manganreicher er ist, umsomehr Kohlenstoff und Silicium wird von ihm aufgenommen.

XVII. Das Elektrostahlverfahren.

Geschichtliches. Bald nachdem die thermischen Wirkungen des elektrischen Stromes bekanntgeworden waren, tauchten Vorschläge auf, sie in der Metallurgie des Eisens zu verwerten. Seit im Jahre 1843 WALL vorgeschlagen hatte, Roheisen auf elektrischem Wege zu frischen, wurden in der Folge von verschiedenen Seiten, insbesondere auch von W. SIEMENS, erfolgreiche elektrothermische Schmelzversuche ausgeführt. Wenn diese Versuche keine industrielle Ausbeutung erfuhren, so lag dies hauptsächlich an der Unvollkommenheit der elektrischen Maschinen. Erst nachdem diese behoben war, konnte es gelingen, wirtschaftlich verwendbare Elektrostahlverfahren auszuarbeiten. Dies gelang um die Jahrhundertwende fast gleichzeitig 3 Erfindern: STASSANO, HÉROULT und KJELLIN. Die beiden ersten benutzten Lichtbogenöfen, u. zw. STASSANO die indirekte, HÉROULT die direkte Lichtbogenheizung, KJELLIN Induktionsöfen.

Einrichtung der elektrischen Öfen.

STASSANO-Ofen. In Abb. 217 ist die Einrichtung des STASSANO-Ofens schematisch dargestellt. Das zu schmelzende Gut befindet sich in einem Herdraum, der von einem kuppelartigen Gewölbe bedeckt ist. Seitlich ragen je nach der Stromart 2 oder 3 Kohleelektroden ins Ofeninnere; die Erhitzung erfolgt durch die Strahlung des Lichtbogens, der sich zwischen den Elektroden bildet. Bei dieser Ofenart wird demnach der elektrische Strom nicht durch das Metallbad geleitet. Um Lufteintritt zu vermeiden und im Ofeninnern eine möglichst neutrale Atmosphäre zu gewährleisten, werden die Elektroden durch gekühlte, elektrisch isolierte Stopfbüchsen eingeführt. Die Regelung des Abstandes der Elektroden voneinander erfolgt meist hydraulisch. Manche STASSANO-Öfen sind um ihre schräggestellte Mittelachse drehbar eingerichtet, um eine gleichmäßige Mischung des geschmolzenen Metalls zu ermöglichen.

RENNERFELT-Ofen. Der RENNERFELT-Ofen hat zwei waagrechte, durch die Seitenwände eingeführte Elektroden und eine senkrechte, durch die Decke eingeführte, durch die das Lichtbogenfeld abwärts auf das Bad gerichtet wird. Die Elektroden können gehoben und gesenkt werden, wodurch auch der Lichtbogen gehoben oder gesenkt wird.

HÉROULT-Ofen. Im Gegensatz zum STASSANO-Ofen wird beim HÉROULT-Ofen der Strom durch das Metallbad selbst geleitet. Der Weg, den der Strom nimmt, ist in Abb. 218 durch einen Pfeil bezeichnet. Hiernach bilden sich zwischen den Elektroden und dem Metall- bzw. Schlackenbade 2 bzw. 3 Lichtbögen, je nach der Zahl der Elektroden. Bei den HÉROULT-Öfen werden die Elektroden durch Öffnungen im Ofendeckel senkrecht eingeführt. An der Eintrittsstelle befinden sich wassergekühlte Ringe, durch welche die Elektroden mit leichter Reibung gleiten können. Die Regelung ihres Abstandes vom Metallbade geschieht durch besondere, von Motoren angetriebene Winden. Die Einschaltung der Motoren erfolgt durch Regler (z. B. THURY-Regulatoren), die je nach der Spannung zwischen Bad und Elektroden den Motor in der einen oder anderen Drehrichtung einschalten. Stromart bei älteren Öfen Einphasen-Wechselstrom mit 2 Elektroden, bei neueren meistens Drehstrom, bis etwa 15 *t* Einsatz mit 3 Elektroden, bei größeren mit 6 Elektroden. Phasenspannung 50—65 *V*, also bei zwei hintereinandergeschalteten Elektroden Einphasenstrom von 100 bis 130 *V* Gesamtspannung. Bei Drehstrom verkettete Spannung 90—110 *V*.

GIROD-Ofen. Bei dem in Abb. 219 dargestellten GIROD-Ofen tritt der Strom durch die einzige Elektrode unter Lichtbogenbildung in das Metallbad über. Es können aber auch mehrere Elektroden angeordnet werden. Zur Stromableitung ist der Boden des Ofenherdes mit einer Anzahl gekühlter starker Eisenstäbe, den sog. Polen, versehen. Das Metallbad ist notwendigerweise mit diesen in ununterbrochener Berührung. Früher wurde der GIROD-Ofen nur für Einphasen-Wechselstrom gebaut, neuerdings auch für Drehstrom. Phasenspannung etwa 65 *V*.

Chaplet-Ofen. Um die Durchlöcherung des Herdbodens zu vermeiden, wird bei dem Chaplet-Ofen, wie aus Abb. 220 hervorgeht, der Strom durch eine seitlich in die Ofenwandung eingeführte luftgekühlte Eisenplatte abgeführt.

Keller-Ofen. Dieser unterscheidet sich, wie sich aus Abb. 221 ergibt, vom Girod-Ofen nur dadurch, daß an die Stelle weniger Eisenpole eine große Anzahl von Eisenstäben tritt, die auf einer Eisenplatte vereinigt sind. Der Zwischenraum zwischen den einzelnen Stäben wird mit feuerfester Masse ausgefüllt.

Nathusius-Ofen. Nach Abb. 222 wird bei diesem Ofen außer der Lichtbogenerhitzung eine besondere Bodenheizung eingeführt, die dadurch zustande

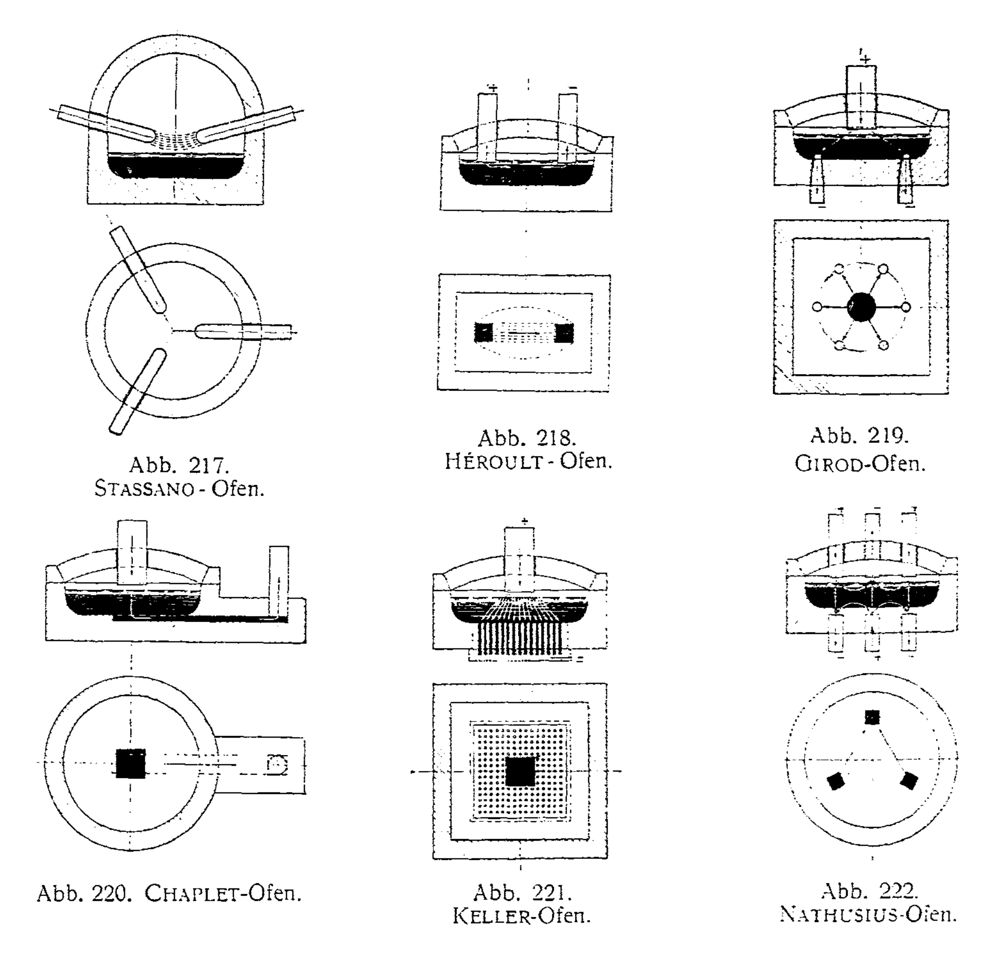


Abb. 217. Stassano-Ofen.

Abb. 218. Héroult-Ofen.

Abb. 219. Girod-Ofen.

Abb. 220. Chaplet-Ofen.

Abb. 221. Keller-Ofen.

Abb. 222. Nathusius-Ofen.

kommt, daß zwischen den voneinander und dem Schmelzbad durch Magnesitmasse isolierten Bodenelektroden Strom übergeht. Bei hohen Temperaturen wird der Magnesit genügend leitend, um eine gewisse Energiemenge aufnehmen und in Wärme umsetzen zu können. Jeder Deckelelektrode steht eine Bodenelektrode entgegengesetzten Potentials gegenüber. Betrieb mit Drehstrom.

Kjellin-Ofen. Bei dem Kjellin-Ofen (Abb. 223) wird das zu erhitzende Metall in eine kreisförmige Rinne *a* gebracht und in diesem Metallring durch eine Primärspule *c* ein Strom von geeigneter Stärke induziert. Da für den Betrieb des Ofens ein geschlossener Stahlring als Sekundärspule in der Schmelzrinne vorhanden sein muß, so wird für die Inbetriebsetzung oder nach Stillstand ein solcher Ring besonders eingelegt. Im Dauerbetrieb wird beim Kippen einer Schmelzung ein Teil des Stahles im Ofen belassen, der dann einen flüssigen Ring für die nächste Schmelzung bildet. Die metallurgische Behandlung des geschmolzenen Bades bietet

bei dem KJELLIN-Ofen gewisse Schwierigkeiten, die zum Teil auf die ungünstige Form des Bades zurückzuführen sind. Um diesen zu begegnen, sind bei dem

RÖCHLING-RODENHAUSER-Ofen (Abb. 224 und 225) gewissermaßen 2 oder 3 KJELLIN-Öfen derart vereinigt, daß ein mittlerer Herd von größerer Fläche entsteht, der nun für die verschiedenen Arbeiten besser geeignet ist. Dieser mittlere Herd wird durch eine Widerstandserhitzung noch besonders geheizt. Sie wird dadurch erreicht, daß in die Herdwände Polplatten eingelegt werden, zwischen denen, wenn die feuerfeste Masse infolge der Erhitzung leitend geworden, ein Strom durch das Metallbad geht und dieses erhitzt.

FRICK-Ofen. Der FRICK-Ofen gleicht in der Bauart dem KJELLIN-Ofen, unterscheidet sich aber von diesem durch eine besondere Anordnung der Spulen für den Primärstrom.

Alle Arten von Elektroöfen werden in der Regel kippbar eingerichtet.

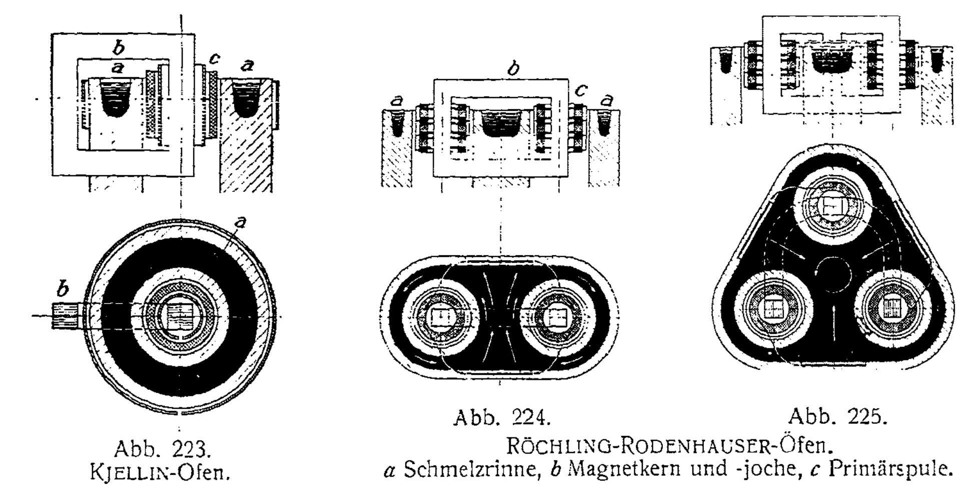


Abb. 223. KJELLIN-Ofen.

Abb. 224. Abb. 225. RÖCHLING-RODENHAUSER-Öfen. *a* Schmelzrinne, *b* Magnetkern und -joche, *c* Primärspule.

Metallurgischer Verlauf der Elektrostahlherstellung.

Sämtliche z. Z. in der Industrie benutzten Elektrostahlöfen sind Herdöfen. Gegenüber dem SIEMENS-MARTIN-Ofen haben sie den großen Vorteil, daß die Erhitzung an und für sich keine wesentliche metallurgische Wirkung ausübt, während bei dem SIEMENS-MARTIN-Ofen die Flamme stets oxydierend auf das Eisenbad einwirkt, selbst dann, wenn mit Gasüberschuß gearbeitet wird. Von den für die Eisenerzeugung wichtigen Arbeiten, Reduzieren, Frischen, Schmelzen, können alle im elektrischen Ofen ausgeführt werden. Da jedoch die elektrische Energie als Heizquelle in den meisten Fällen mit den übrigen Heizverfahren in bezug auf Wirtschaftlichkeit nicht in Wettbewerb treten kann, wird, mit wenigen Ausnahmen, der elektrische Ofen z. Z. nur in Verbindung mit anderen Verfahren benutzt (vgl. kombinierte Prozesse). In Tabelle 7 sowie Abb. 226 ist ein Beispiel für den metallurgischen Verlauf einer Elektrostahlcharge wiedergegeben (RODENHAUSER und SCHÖNAWA).

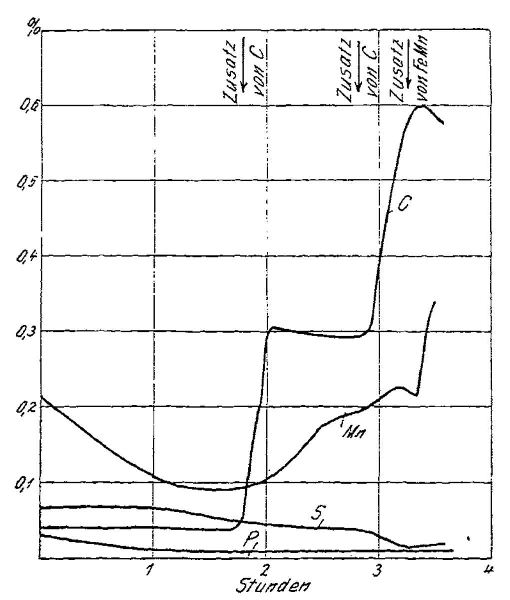


Abb. 226. Beispiel für den metallurgischen Verlauf einer Elektrostahlcharge.

Tabelle 7.
Beispiel für den Verlauf einer Elektrostahlcharge (RODENHAUSER und SCHÖNAWA).

Nr.	Stunden Zeit	*C*	*P*	*Mn*	*Si*	*S*		Bemerkungen Einsatz 5 *t* Flußeisen
1	—	0,040	0,032	0,210	—	0,071	Frischperiode	Zusatz von 50 *kg* Eisenerz
2	30′	0,042	0,019	0,148	—	0,064	„	„ „ 60 „ Kalk
3	50′	0,042	0,012	0,130	—	0,071	„	
4	1h 10′	0,043	0,010	0,090	—	0,066	„	Zusatz von 20 *kg* Eisenerz, 60 *kg* Kalk
5	1h 30′	0,037	0,010	0,090	—	0,055	„	Zusatz von 30 *kg* Eisenerz
6	1h 45′	0,038	0,009	0,090	—	0,044	„	Schlacke abgezogen
7	2h 05′	0,305	0,009	0,110	—	0,048	Desoxydation u. Kohlung	Zusatz von 15 *kg* Koks, 60 *kg* Kalk, 10 *kg* Schrot, 30 *kg* Sand
8	2h 30′	0,290	0,009	0,178	—	0,010	„ „ „	Zusatz von 12 *kg* Braunstein
9	2h 45′	0,290	0,009	1,190	—	0,040	„ „ „	Zusatz von 6 *kg* Koks
10	2h 55′	0,300	0,009	0,206	—	0,036	„ „ „	Zusatz von 8 *kg* Koks, 37 *kg* Carburit[1]
11	3h 10′	0,520	0,009	0,225	—	0,015	„ „ „	Zusatz von 7 *kg* Carburit
12	3h 20′	0,600	0,012	0,215	—	0,015	„ „ „	
13	3h 30′	0,585	0,012	0,340	0,305	0,018	„ „ „	Zusatz von 4,5 *kg* Ferromangan (80% *Mn*)
14	3h 35′	—	0,010	—	0,244	0,013	„ „ „	Zusatz von 16,9 *kg* Ferrosilicium (50% *FeSi*)

XVIII. Die kombinierten Verfahren.

Die neuzeitlichen Verfahren zur Herstellung von schmiedbarem Eisen lassen sich auf folgende 4 zurückführen: Windfrischverfahren, SIEMENS-MARTIN-Verfahren, Elektroverfahren und Tiegelverfahren; bei den drei ersten kann die Auskleidung der Öfen sauer oder basisch sein, so daß insgesamt sieben metallurgisch verschiedenartige Ofensysteme zur Anwendung gelangen können.

Ein jedes dieser Ofensysteme bzw. Verfahren besitzt nun gewisse Eigentümlichkeiten, die es für die eine oder andere Aufgabe besonders geeignet erscheinen lassen. So haben z. B. die in Konvertern auszuführenden Windfrischverfahren den Vorteil, daß die Frischarbeit außerordentlich rasch verläuft, wie aus den Diagrammen Abb. 204 und 206 hervorgeht. Als Nachteil ist anzuführen, daß sie an bestimmte Roheisenzusammensetzungen gebunden sind. Ferner ist als Begleiterscheinung der großen Geschwindigkeit ihres Verlaufs hervorzuheben, daß die festen Oxydationsprodukte sowie die bei der Desoxydation entstehenden Verbindungen nur wenige Minuten Zeit haben, an die Oberfläche zu steigen, weshalb dieser Vorgang notwendigerweise unvollendet bleiben muß.

Die SIEMENS-MARTIN-Verfahren haben den Vorteil, daß sie an die Zusammensetzung des Einsatzes nicht gebunden sind, da zur Erhitzung eine besondere Wärmequelle zur Verfügung steht. Die längere Dauer der Herdverfahren gestattet auch, die Reaktion vollständiger zur Durchführung kommen zu lassen. Dagegen ist infolge der Notwendigkeit einer besonderen Erhitzung eine Mehrausgabe für Brennstoff erforderlich; ferner übt die Heizflamme eine nicht zu vernachlässigende oxydierende Wirkung auf das Metallbad aus, die während der Desoxydation und Kohlung ungünstig ist.

Die Elektrostahlverfahren besitzen außer den Vorteilen des SIEMENS-MARTIN-Verfahrens noch den besonderen Vorzug, daß bei ihnen die Erhitzung nicht durch eine oxydierende Flamme, sondern durch einen in metallurgischer Beziehung praktisch neutralen Vorgang (Lichtbogen oder JOULEsche Wärme) erfolgt. Während also bei den SIEMENS-MARTIN-Öfen während des Abstehens einer Charge fortwährend eine Neuoxydation infolge der Flammenwirkung vor sich geht, ist dies

[1] Carburit ist ein mechanisches Gemenge, meist in Form von Briketts, von Kohle und Eisen. Letzteres dient als Beschwerungsmittel der Kohle, damit diese tiefer in das Metallbad einsinkt.

bei den Elektrostahlverfahren nicht notwendigerweise der Fall. Hingegen übersteigen die Heizkosten der Elektroöfen diejenigen der SIEMENS-MARTIN-Öfen erheblich.

Der Tiegelofen ist der vollkommenste Heizapparat, da das zu erhitzende Metall sich in einem geschlossenen Raume befindet. Ein Nachteil ist der Umstand, daß metallurgische Reaktionen mit Hilfe geeigneter Schlacken nicht durchführbar sind und man daher gezwungen ist, einen reinen, also teuren Einsatz zu wählen.

Um nun die Vorteile dieser verschiedenen Verfahren verwerten zu können, hat man versucht, die Herstellung des schmiedbaren Eisens nicht nach einem einheitlichen Verfahren zu bewirken, sondern eine Trennung vorzunehmen und jedem Ofen diejenige Arbeit zuzuweisen, für die er am meisten geeignet ist. Von den möglichen Kombinationen seien im folgenden einige beschrieben, die praktische Anwendung gefunden haben.

1. Konverter-SIEMENS-MARTIN-Ofen (Witkowitzer Duplexprozeß). Wenn die zu verhüttenden Erze nicht phosphorarm genug sind, um die Erzeugung eines für den sauren BESSEMER-Prozeß geeigneten Roheisens zu gestatten, und andererseits nicht genügend Phosphor zur Herstellung von Thomasroheisen besitzen, so arbeitet man nach dem Witkowitzer Verfahren in der Weise, daß man in einem sauren Konverter Silicium und Kohlenstoff entfernt, hierauf das Metall abgießt und in einem basischen SIEMENS-MARTIN-Ofen die Entphosphorung bewirkt. Ursprünglich wurde in Witkowitz der zweite Teil des Frischprozesses in einem THOMAS-Konverter ausgeführt, also die Kombination Saurer Konverter-Basischer Konverter verwirklicht; indessen wurde letzterer bald durch den basischen SIEMENS-MARTIN-Ofen ersetzt, da es schwierig ist, 2 Konverterbetriebe so genau aufeinander einzustellen, daß der zweite, basische Konverter ohne große Pausen durcharbeiten kann. Letztere müssen vermieden werden, da sonst leicht ein zu kalter Chargengang eintritt. Diese Schwierigkeiten werden durch die Kombination Saurer Konverter-Basischer MARTIN-Ofen vermieden und noch weiterhin der Vorteil erzielt, daß in dem gleichen Stahlwerk Schrot mit verarbeitet werden kann, was bei 2 Konvertern nicht möglich ist.

2. Konverter-Elektroofen. Der Hauptvorteil des Elektroofens, die Beheizung eines Metallbades zu bewirken, ohne daß eine oxydierende Flamme erforderlich ist, kann dazu benutzt werden, eine wesentliche Qualitätsverbesserung von windgefrischtem Stahl zu erzielen, indem man das noch nicht desoxydierte Flußeisen im Elektroofen fertigfrischt, desoxydiert und legiert. Die praktische Ausführung dieses Verfahrens hat jedoch mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß die große Produktion eines BESSEMER- oder THOMAS-Werks mit der verhältnismäßig geringen eines Elektrostahlwerks in Einklang gebracht werden muß, was eine Abzweigung eines Teiles der Erzeugnisse des ersteren zur Notwendigkeit macht. Zur Zeit verfährt man wohl meist derart, daß von der fertig desoxydierten Charge Thomasstahl noch ein Teil im Elektroofen erneut oxydiert und desoxydiert wird. Dies ist zwar ein Umweg, gestattet aber die Herstellung hochwertigen Stahls.

3. Basischer SIEMENS-MARTIN-Ofen-Saurer SIEMENS-MARTIN-Ofen. Diese Kombination beruht auf der Erfahrungstatsache, daß der auf saurem Herd erzeugte Stahl für manche Zwecke besser geeignet ist als der basische Stahl. Da nun der saure SIEMENS-MARTIN-Ofen nur bei phosphorarmem Einsatz anwendbar ist, frischt man im basischen Ofen zunächst fertig, führt hierauf das Metall in den sauren Ofen über, wo desoxydiert und legiert wird.

4. SIEMENS-MARTIN-Ofen-Elektroofen. Bei der Anwendung von Elektroöfen ist diese Kombination z. Z. am meisten benutzt. Sie gründet sich auf die Tatsache, daß der SIEMENS-MARTIN-Ofen der billigste Apparat zum Umschmelzen von schmiedbarem Eisen ist, während der Elektroofen die Erzielung hochwertiger Qualitäten ermöglicht. Das Verfahren wird meist in der Weise ausgeübt, daß in einem kippbaren MARTIN-Ofen ein geeigneter Einsatz eingeschmolzen und gefrischt wird, hierauf ein entsprechender Teil abgegossen und im Elektroofen fertiggemacht, d. h. desoxydiert, gekohlt und legiert wird.

XIX. Die älteren Verfahren.

1. Das Rennfeuerverfahren.

Bis zum 14. Jahrhundert kannte man zur Erzeugung von schmiedbarem Eisen nur die direkten Verfahren, d. s. solche, bei denen aus Eisenerzen sofort Schmiedeeisen oder Stahl gewonnen wird ohne Zwischenschaltung der Roheisengewinnung. Das Rennfeuer bestand aus einem flachen Herd, in welchem leicht reduzierbare Erze mit einem Überschuß an Holzkohle unter Anwendung von Gebläsewind geschmolzen werden. Ein Teil des Erzes wird reduziert und findet sich auf dem Boden des Rennfeuers in Form eines mehr oder weniger zusammenhängenden Klumpens (der Wolf, die Luppe), der nach dem Wegräumen der Kohlen aus dem Feuer gehoben und unter einem mit Wasser betriebenen Hammer zusammengeschweißt wurde. In diesem Zustande enthält die Luppe noch zuviel Schlacken und unganze Stellen. Um ein einheitlicheres Material zu erhalten, wird die geschweißte Luppe unter dem Hammer in einzelne Stücke (Schirbel) zerteilt und diese weiter zu Stäben ausgeschmiedet. An die Stelle der Rennfeuer traten später vielfach die Stücköfen, d. s. kleine Schachtöfen, in denen der Rennfeuerprozeß mit besserem Erfolge ausgeführt werden kann. Die aus den Schirbeln ausgeschmiedeten Stäbe waren für bessere Stahlwaren, insbesondere Schwerter, Messer, Werkzeuge, wenig geeignet. Um sie gleichmäßiger zu machen, verfuhr man in der Weise, daß man eine Anzahl dieser Stäbe aufeinanderlegte und die entstehende Garbe erhitzte, schweißte und erneut ausschmiedete. Diese Arbeit nannte man Raffinieren, das Erzeugnis Raffinierstahl oder Gärbstahl.

2. Das Frischfeuerverfahren.

Die Bestrebungen, die Eisenhütten durch Vergrößerung der Stücköfen leistungsfähiger zu machen, führten, wie eingangs dargestellt (vgl. S. 211), zur Entstehung des Roheisens, dessen Überführung in schmiedbares Eisen einen neuartigen metallurgischen Prozeß, das Frischen, erforderlich machte. Dies geschah anfänglich in flachen Herden, ähnlich den Rennfeuern, jedoch dem besonderen Zweck entsprechend ausgebildet. Das Frischfeuer besteht aus einer Anzahl Eisenplatten, den sog. Zacken, mit Öffnungen für die Zuführung des Gebläsewindes. Das Roheisen wird in einem Holzkohlenfeuer eingeschmolzen oder mehrmals vor dem Windstrom oxydierend heruntergeschmolzen, bis das Erzeugnis die gewünschte Zusammensetzung besitzt. Auch der Frischfeuerstahl kann durch das erwähnte Raffinieren veredelt werden, u. zw. ist für echten Raffinierstahl die Anwendung von Frischfeuerstahl als Rohprodukt charakteristisch. Das Hauptanwendungsgebiet des Frischfeuerstahls ist jedoch seine Benutzung als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Tiegelstahl.

3. Das Puddelverfahren (Flammofenfrischen).

Geschichtliches. Das Verfahren bezweckt den Ersatz von Holzkohle durch Steinkohle beim Frischen. Die Umwandlung von Roheisen in schmiedbares Eisen erfolgte bis in die Mitte des 18. Jahrhunderts durch den Frischfeuerprozeß, bei dem als Brennstoff nur Holzkohle benutzt werden konnte. Wohl wurden Versuche ausgeführt, an die Stelle der Holzkohle mineralischen Brennstoff treten zu lassen, doch war das Erzeugnis infolge der Aufnahme von Schwefel so rotbrüchig, daß es unter dem Schmiedehammer in Stücke zerfiel. Die Notwendigkeit, eine unmittelbare Berührung zwischen Brennstoff und dem zu frischenden Metall zu verhindern, führte CORT im Jahre 1784 zur Anwendung eines Flammofens, wie solche bereits zum Schmelzen von Bronze bekannt waren. Im Flammofen wird das Roheisen auf einem Herd geschmolzen, u. zw. durch eine darüberstreichende Flamme, die durch Verbrennung von Steinkohle auf einem besonderen Herd gebildet wird. Das Flammofenfrischen oder, wie es nach der Eigenart des Prozesses häufiger bezeichnet wird, das Puddeln gelang zunächst nur unvollkommen, da der Herd mit kieselsäurereichem Futter ausgekleidet war, das, wie früher erläutert, durch Bindung des Eisenoxyduls dieses seiner eigentlichen Aufgabe, Verbrennung der Fremdkörper, entzieht. Erst nach Einführung eines Herdes aus Eisen durch ROGERS im Jahre 1818, besonders aber durch die Auskleidung des eisernen Herdes mit eisenoxydreichen Stoffen durch HALL im Jahre 1840 konnte das Puddeln rasch genug durchgeführt werden, um gegenüber dem Frischfeuerbetrieb einen endgültigen wirtschaftlichen Vorsprung zu erringen. In der Folge wurde die beschwerliche Arbeit des Puddelns, d. h. Umrührens des Eisenbades mit Haken zwecks Mischung des Eisenbades mit der eisenoxydreichen Schlacke, durch verschiedene Erfindungen günstiger gestaltet;

jedoch trat der Puddelprozeß infolge der Erfindungen von BESSEMER und SIEMENS in den Hintergrund, so daß er heute für die Eisenhüttentechnik kaum noch Bedeutung besitzt.

Ofeneinrichtungen und Leistungen. Der Puddelofen (Abb. 227) ist ein Flammofen, der fast ausschließlich mit direkter oder Halbgasfeuerung betrieben wird. Seine wesentlichen Bestandteile sind die Feuerung *a*, der Arbeitsherd *b* und der Fuchs *c*. Der Rost ist, je nach Art des Brennstoffs, als Plan- oder Treppenrost ausgebildet. Bei Anwendung der Halbgasfeuerung wird die Sekundärluft in Zickzackkanälen des Mauerwerks vorgewärmt. Die Flamme schlägt über die Feuerbrücke *d*, welche nach der Herdseite hin durch vorgestellte Erzstücke geschützt ist, auf den Herd und zieht zur Esse ab. Der muldenförmige Herd wird von einer gußeisernen Sohlplatte getragen und durch ein wassergekühltes Herd- oder Legeeisen umgrenzt. Die Auskleidung besteht aus eisenoxydreichen Schlacken (Schweiß- und

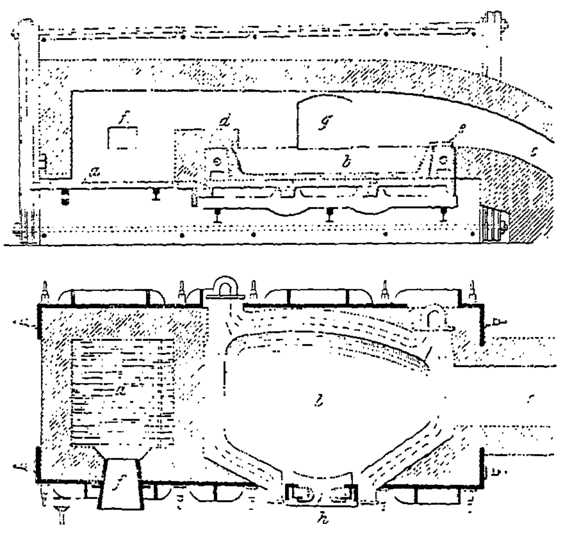


Abb. 227. Puddelofen.

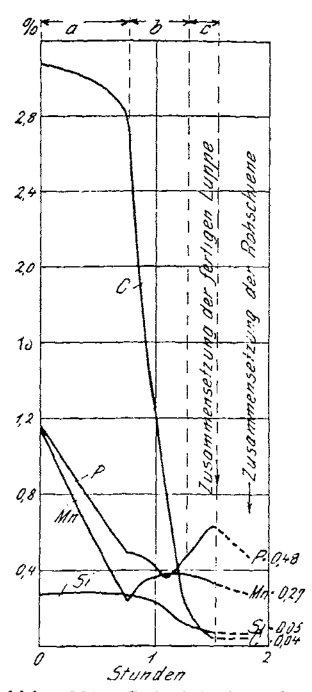


Abb. 228. Beispiel für den metallurgischen Verlauf des Puddelprozesses. *a* Schmelzperiode, *b* Kochperiode, *c* Umsetzen und Luppenmachen.

Puddelschlacken), die auf die Bodenplatte aufgeworfen und bei hoher Temperatur eingeschmolzen werden. Ein Teil der Wärme aus den abziehenden Essengasen kann zur Benutzung eines zwischen Ofen und Esse eingebauten Dampfkessels benutzt werden. Zur Beschickung des Ofens mit Roheisen und zum Herausziehen der erzeugten Luppen dient eine Arbeitstür *g*. Bei den sog. Doppelpuddelöfen ist dieser Tür gegenüber eine gleiche Arbeitsöffnung vorgesehen, so daß 2 Arbeiter gleichzeitig an demselben Ofen puddeln können. An der unteren Türkante befindet sich eine kleine Öffnung *h*, welche die Einführung des Arbeitsgezähs, der Stangen und Haken, gestattet und durch Vorstellen einer eisernen Platte verschlossen werden kann.

Puddelöfen werden für einen Einsatz von 300—500 *kg* gebaut, wobei zu berücksichtigen ist, daß gewöhnliche Eisensorten mit größeren Einsätzen verarbeitet werden können. Die Chargendauer beträgt 1—2^h, so daß ein Ofen in 24^h 2000 bis 4500 *kg* Luppen liefern kann. Von SPRINGER und PIETZKA sind Doppelöfen gebaut worden, die bis zu 20 000 *kg* Eisen erzeugten. Die Abmessungen des Herdes sind bedingt durch die Menge und Eigenschaften des zu verarbeitenden Materials sowie die Art des Brennstoffs. Ein Ofen für 300 *kg* Einsatz hat eine Herdlänge von etwa 2 *m* und eine Breite von 1,6 *m*. Für 100 *kg* Einsatz wählt man durchschnittlich 0,30 m^2 Rostfläche. Die erzeugten Luppen werden an dem Herdrande aufgestellt und

nach beendigter Charge mit einer Zange herausgezogen und unter den Dampfhammer gefahren. Hier wird der schwammförmige Körper zusammengepreßt und die eingeschmolzene Schlacke ausgequetscht. Der gebildete Block gelangt zum Walzwerk und wird zu einer Rohschiene ausgewalzt, einem Flacheisen mit rauher rissiger Oberfläche, die noch größere Mengen Schlacken enthält. Die Rohschienen werden in Stücke zerschnitten, mit anderem Material, Schienenabfällen, Enden u. dgl., zu Paketen vereinigt (paketiert), im Schweißofen erhitzt und endgültig ausgewalzt.

Metallurgischer Verlauf des Prozesses. In Tabelle 8 und Abb. 228 ist nach unveröffentlichten Versuchen von LOBE eine Reihe von Zahlenwerten wiedergegeben, aus denen der Verlauf des Prozesses ersichtlich ist. Das Roheisen, meist ein Gemisch verschiedener Roheisensorten, wird fest aufgegeben und eingeschmolzen. Hierbei wird in der Weise Rücksicht auf gleichmäßiges Schmelzen genommen, daß, sobald die Oberfläche der Masseln zu schmelzen beginnt, diese umgewendet, aufgestochen werden. Ist das Bad geschmolzen, so wird durch Umrühren, Puddeln, mit Rührhaken die oxydierende, eisenreiche Schlacke innig mit dem Roheisen vermischt, wodurch eine energische Oxydation des Kohlenstoffs eintritt. Äußerlich macht sich dieser Vorgang durch Aufschäumen des Bades, das Kochen, bemerkbar. In dem Maße, wie der Kohlenstoff verschwindet, steigt der *Schmelzp.* des Metalls, und es kommt bald ein Augenblick, wo aus der flüssigen, noch kohlenstoffhaltigen Mutterlauge Eisenkrystalle mit geringem Kohlenstoffgehalt auskrystallisieren. Die Menge an derartigen Krystallaggregaten nimmt zu, die Arbeit des Rührens wird beschwerlich. Die einzelnen Eisenkörper schweißen zu größeren Klumpen zusammen, die häufig umgewendet, umgesetzt werden, um möglichst gleichmäßige Zusammensetzung zu erzielen. Den Schluß der Arbeit bildet das Luppenmachen, d. h. das Abteilen der einzelnen Klumpen in Haufen von möglichst gleicher Größe. Die Temperatur wird zum Schluß nochmals stark gesteigert, um das Aussickern der zwischen den einzelnen Eisenkrystallen befindlichen Schlacke zu begünstigen, und dann werden die Luppen herausgenommen und zur Rohschiene weiterverarbeitet.

Erzeugnisse. Aus der Beschreibung des Prozesses geht hervor, daß das Erzeugnis eine gewisse Schlackenmenge enthält, die durch wiederholtes Ausschmieden und -walzen wohl vermindert,

Tabelle 8. Beispiel für den metallurgischen Verlauf einer Puddelcharge (LOBE).

Probe Nr.	Zeit nach dem Einsetzen	Zustand des Metallbades	Metallbad					Schlacke							
			C	*Si*	*Mn*	*P*	*S*	SiO_2	*Fe*	*Mn*	*P*	*S*	Al_2O_3	*CaO*	*MgO*
Roheisen	–	...	3,08	0,28	1,14	1,17	0,164	6,11	64,3	2,68	2,08	0,018	0,37	0,60	0,32
1	46′	Schmelzperiode	2,74	0,271	0,229	0,497	0,085	11,39	53,4	4,6	4,67	0,012	0,42	–	0,35
2	52′	Kochperiode	1,68	0,262	0,352	0,483	0,079	9,32	58,24	4,04	4,15	0,023	0,40	–	0,42
3	59′	"	1,43	0,248	0,357	0,423	0,061	10,54	53,58	4,49	4,56	0,034	0,43	–	0,40
4	65′	Garperiode	0,87	0,180	0,387	0,356	0,034	10,85	54,21	4,305	4,98	0,025	0,38	–	0,32
5	76′	Umsetzen	0,206	0,124	0,270	0,214	0,029	11,31	53,68	4,23	4,4	0,014	0,33	–	0,27
6	85′	Vor dem Luppenmachen	0,111	0,095	0,324	0,576	0,050	10,04	56,99	3,8	3,92	0,022	0,32	–	0,35
7	91′	Fertige Luppe	0,042	0,059	0,353	0,630	0,066	10,21	56,9	3,72	3,79	0,036	0,37	–	0,41
Rohschiene	–	...	0,040	0,055	0,269	0,477	0,039	10,48	57,81	4,22	3,3	0,024	0,35	0,60	0,46

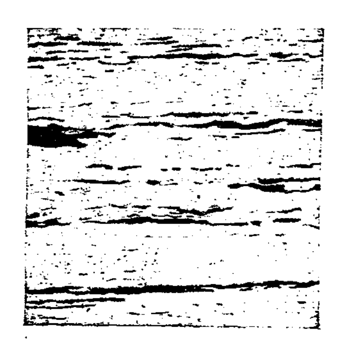


Abb. 229.
Schweißeisen mit Schlackeneinschlüssen.

nicht aber vollständig entfernt werden kann (vgl. Abb. 229). Der Kohlenstoffgehalt kann nicht so genau geregelt werden wie beim Flußeisen, und man unterscheidet als Erzeugnisse des Puddelprozesses das kohlenstoffarme Schweißeisen, welches sich durch sehnigen Bruch auszeichnet, den Puddelstahl, und ein Zwischenprodukt, das Feinkorneisen. Je nachdem der Bruch teils sehnig, teils feinkörnig ist oder die Sehnen mehr oder weniger deutlich ausgeprägt sind, können weitere Zwischenstufen unterschieden werden, ohne daß die Grenzen genau umschrieben werden könnten. Die Bezeichnung der Qualitäten richtet sich vielfach auch nach dem Verwendungszweck (Hufstabeisen, Nieteneisen u. dgl.).

XX. Diffusionsprozesse.

1. Diffusion von Kohlenstoff (Zementieren).

Unter Zementation versteht man die Kohlung von schmiedbarem Eisen im festen Zustande. Das Verfahren bildet gewissermaßen das Gegenstück zu dem Temperprozeß und wird in ähnlicher Weise ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß als Einsatzmaterial schmiedbares Eisen, meist Frischfeuereisen, und als Glühmittel ein kohlenstoffreicher Stoff dient. Der Zweck des Zementierens kann einmal darin bestehen, eine Eisenkohlenstofflegierung zu gewinnen, die bei einem möglichst hohen Kohlenstoffgehalt (meist über 1 %) sehr wenig schädliche Beimengungen (*S*, *P*) enthält. Eine derartige Legierung nennt man Zementstahl. Ein anderes Ziel des Zementierens besteht in der teilweisen Kohlung eines fast gebrauchsfertigen Gegenstandes, um an bestimmten Stellen eine oberflächliche Härte zu erzeugen, ohne die tiefer liegenden Schichten zu verändern. In diesem Fall bezeichnet man das Verfahren als Einsatzhärten.

Bei der Herstellung von Zementstahl pflegt man als Ausgangsmaterial schwedisches Frischfeuereisen in Form flacher, 10—20 *mm* dicker und 50—100 *mm* breiter Stangen zu verwenden. Diese werden lagenweise in Glühkisten verpackt und mit Zementierpulver, in der Regel gesiebter Holzkohle, von allen Seiten umgeben. Nach 7—9tägigem Glühen bei heller Rotglut ist der gewünschte Kohlenstoffgehalt erreicht. Nach langsamer Abkühlung im Ofen werden die Stahlstangen herausgenommen, zerschlagen und nach dem Aussehen des Bruches sortiert.

Die Einsatzhärtung erfolgt in der Weise, daß man diejenigen Teile des Werkstücks, die durch Kohlenstoffaufnahme gehärtet werden sollen, mit Härtepulver (Holzkohle, meist aber einem Gemisch von Körpern, die Kohlenstoff und Stickstoff enthalten, wie Knochenkohle, Lederabfälle, Blutlaugensalz u. dgl.) umgibt und je nach dem zu erzielenden Härtegrad und der Härtetiefe bei entsprechenden Temperaturen glüht. Die einsatzgehärteten Stücke werden nach dem Herausnehmen aus dem Glühofen noch einer besonderen Wärmebehandlung unterworfen, in der Regel einem 2maligen Ablöschen in Wasser, einmal bei hoher Temperatur, etwa 950°, ein zweites Mal bei 740°. Dies geschieht mit Rücksicht darauf, daß die günstigste Härtetemperatur des inneren weichen Kernes hoch liegt, während die kohlenstoffreichere Außenzone niedrige Härtetemperaturen verlangt.

Auch durch kohlenstoffreiche Gase (Leuchtgas, Kohlenoxyd u. dgl.) läßt sich eine Zementation erzielen, wie dies von Bruch, Giolitti u. a. nachgewiesen und in der Technik bei der Herstellung von Panzerplatten ausgeführt worden ist.

2. Diffusion von Stickstoff (Nitrieren).

Reines Eisen und Kohlenstoffstähle nehmen Stickstoff zwar in großen Mengen auf, wenn er ihnen in Form geeigneter Verbindungen bei Rotglut zugeführt wird;

jedoch haben die entstehenden Randschichten keine günstigen technologischen Eigenschaften. Anders ist es, wenn z. B. Stahl mit geringen Mengen gewisser anderer Metalle legiert wird, die starke Verwandtschaft zum Stickstoff haben. Setzt man solche legierte Stähle einem Ammoniakstrom bei etwa 500° aus, so bilden sich Randschichten von äußerst hoher Härte, welche die durch Zementieren mit Kohlenstoff erzielbare Härte erheblich übersteigt (s. Nitriersonderstahl, S. 173). Im Gegensatz zur Einsatzhärtung brauchen die nitrierten Teile nicht in Öl oder Wasser abgeschreckt zu werden, sondern können von der Nitriertemperatur von 500° beliebig langsam erkalten. Hierdurch werden Härtespannungen mit ihren unangenehmen Folgen, wie Härterisse, Verziehungen u. s. w. vermieden. Während einsatzgehärtete Stücke an Härte schon bei etwa 150° durch Anlaßwirkung verlieren, ist dies bei nitrierten Stücken bis etwa 500° nicht der Fall (vgl. S. 151).

3. Diffusion von Aluminium.

Läßt man Aluminium, entweder als flüssiges Bad oder im Gemisch mit pulverförmigen schmelzenden Stoffen, insbesondere Al_2O_3, bei hohen Temperaturen (750—1000°) auf blanke Eisenoberflächen einwirken, so nehmen diese Aluminium auf (Alitieren), indem sich an der Oberfläche eine Legierung mit bis zu etwa 33% Al bildet. Hierdurch erhält das Eisen die Eigenschaft hoher Hitzebeständigkeit in oxydierender Atmosphäre. Es kann einer Temperatur von 900—1000° ausgesetzt werden, ohne zu verzundern, da das Aluminium eine dünne, aber festhaftende Schicht von Al_2O_3 auf der Oberfläche liefert. Alitiert werden Glühtöpfe, Einsatzhärtekästen, Muffeln, Roste u. dgl.

XXI. *Analytisches*[1].

In den Eisenhüttenlaboratorien kommen als Rohstoffe: Eisenerze, deren Röstprodukte und Abbrände, Zuschläge und Brennstoffe, als Erzeugnisse: Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen, als Nebenerzeugnisse: Schlacken, Teer und Gase, als Ofenbaustoffe: feuerfeste Steine zur Untersuchung.

Da die Prüfungsverfahren für Brennstoffe, Teer, Gase, Bd. II, 644ff., und feuerfeste Stoffe bei Tonwaren besprochen werden, ist hier zunächst die Untersuchung der Erze, Zuschläge und Schlacken, dann diejenige von Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen zu behandeln.

1. Probenahme und Analyse von Erzen, Zuschlägen und Schlacken.

Damit das zur Analysierung kommende Muster nach Möglichkeit der durchschnittlichen Zusammensetzung des Probegutes entspricht, wird die Probeentnahme aus Frachtraum und Lager im Verhältnis der geschätzten Mengen von verschiedener Korngröße vollzogen. Die Probe, etwa 2‰ des zu bemusternden Gutes, wird wechselweise in Brechern, Walzenmühlen, Reibmühlen oder mit Stampfern zerkleinert, durch Sieben und Aufschaufeln zu Kegelhaufen gleichmäßig gemischt, durch kreuzweise Teilung und Ausscheiden gegenüberliegender Quadranten in ihrer Menge herabgemindert. Nach Trocknung wird die Probe weiter verjüngt und endlich durch ein 600-Maschen-Sieb getrieben. Das so zerkleinerte Muster ist analysenfertig.

Die Feuchtigkeit wird in einer vorgebrochenen gröberen Probe durch Gewichtsverlust beim Trocknen im Dampftrockenschrank bestimmt. Der Glühverlust der getrockneten Probe ergibt den Gehalt an gebundenem Wasser und organischer Substanz. Bei der Erzanalyse, deren Verfahren auch bei der Untersuchung von Zuschlägen und Schlacken anwendbar sind, werden nach Möglichkeit diejenigen Bestandteile, zu deren Bestimmung die vorherige Abscheidung der Kieselsäure notwendig ist, aus einer größeren gemeinsamen Einwaage bestimmt. Zur Bestimmung der Kieselsäure wird das Erz in Salzsäure gelöst. Die Lösung wird mit Salpetersäure oxydiert und eingedampft. Nach Wiederauflösung des Eindampfrückstandes wird die ungelöste Rohkieselsäure filtriert, im Platintiegel verascht und mit Natriumkaliumcarbonat geschmolzen. Die Schmelze wird in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht und der Abdampfrückstand wiederum in Salzsäure und Wasser gelöst. Der ungelöste Rückstand wird filtriert, im Platintiegel mit dem Filter verbrannt und als Kieselsäure gewogen. Ein Teil der vereinigten Filtrate dient zur Bestimmung des Eisens. Die heiße Lösung wird mit Zinnchlorür in geringem Überschuß versetzt, der mit etwas Quecksilberchlorid zerstört wird. Das hierdurch zu Ferrosalz reduzierte Eisen wird nun mit Permanganatlösung bis zur schwachen Rotfärbung der Lösung titriert. Zur besseren Erkennung des Endpunktes wird diese Titration in einer großen Porzellanschale nach Zugabe von Manganosulfat und Phosphorsäure vorgenommen. Ein anderer Teil der Filtrate wird zur Bestimmung des Phosphors eingeengt, mit Ammoniak, Salpetersäure und molybdänsaurem Ammonium versetzt und erwärmt, wodurch die Phosphorsäure als Phosphorammonmolybdat ausfällt. Dieser gelbe Niederschlag kann nach Filtration entweder gewogen oder nach neutraler Auswaschung acidimetrisch bestimmt werden. Ein weiterer Teil der kieselfreien Erzlösung wird für die Bestimmung der Ton-

[1] Bearbeitet von Dr. Schiffer, Essen.

erde, des Kalkes und der Magnesia verwendet. Die Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert und mit *konz.* Ammoniumacetat gekocht. Der Niederschlag wird filtriert, ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Diese Lösung wird mit Natriumcarbonat neutralisiert und langsam in *konz.* tonerdefreie Kalilauge, die sich in einer Platinschale befindet, eingetragen. Nach Durchkochung wird die Lösung durch partielle Filtration von dem ausgeschiedenen Eisenhydroxyd getrennt, schwach salzsauer gemacht, mit Natriumphosphat und Ammoniak versetzt und gekocht. Hierdurch fällt das Aluminium als Phosphat aus, welches filtriert, geglüht und gewogen wird. Aus dem Filtrat des Acetatniederschlages wird das Mangan durch Fällung mit Bromwasser und Ammoniak in der Siedehitze ausgeschieden. Aus der filtrierten Lösung wird der Kalk mit Ammoniumoxalat als Calciumoxalat gefällt und entweder nach Glühen als Calciumoxyd gewogen oder mit Permanganatlösung oxydimetrisch bestimmt. Im Filtrat von Calciumoxalat wird die Magnesia mit Ammonphosphat als Magnesiumammonphosphat gefällt und nach Glühen als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Zur Bestimmung des Mangans wird meist eine besondere Einwaage des Erzes in Salzsäure unter Zugabe von Kaliumchlorat gelöst. Aus der mit Natriumcarbonat neutralisierten Lösung wird das Eisen mit Zinkoxyd gefällt. Nach partieller Filtration wird das Mangan in neutraler, heißer, verdünnter Lösung mit Kaliumpermanganat titriert.

Zur Schwefel-Bestimmung wird das Erz mit Natriumkaliumcarbonat und Natriumsuperoxyd aufgeschlossen. Aus der mit Salzsäure angesäuerten, filtrierten, wässerigen Schmelzlösung wird der Schwefel mit Bariumchlorid gefällt und als Bariumsulfat gewogen.

Zur Arsenbestimmung wird das Erz in Salzsäure unter Zugabe von chlorsaurem Kalium gelöst. Die Lösung wird mit Salzsäure und Eisenchlorür destilliert. Das Arsen wird im Destillat gewichtsanalytisch als Arsensulfid oder jodometrisch bestimmt.

Zur Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink wird eine größere Einwaage in Salzsäure gelöst. Die Lösung wird durch Eindampfen mit Eisenchlorür von Arsen, durch Filtrieren von Kieselsäure, durch Ausäthern von der Hauptmenge Eisen befreit und dann mit Schwefelsäure abgeraucht. Das ausgeschiedene Bleisulfat wird nach Filtration in Ammonacetat gelöst, abermals mit Schwefelsäure gefällt, filtriert und gewogen. Aus dem ersten Filtrat vom Bleisulfat wird das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt und nach Verglühen des Sulfides als Oxyd gewogen. Aus dem mit Ammoniak annähernd neutralisierten Filtrat vom Kupfersulfid wird das Zink nach Zugabe von ameisensaurem Ammonium und Ameisensäure als Sulfid gefällt und gewogen.

2. Probenahme und Analyse von Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen.

Flüssige Proben werden bei Eisen und Stahl mit dem Schöpflöffel unter dem Abstich- oder Pfannenstrahl oder aus dem Bade entnommen. Sie werden zu Roheisenmasseln in Sand oder zu Stahlgüßchen in Kokillen vergossen. Die Zerkleinerung erfolgt bei grauem Roheisen und Stahl durch Hobeln, Bohren oder Fräsen, wobei die Seigerungsverhältnisse zu berücksichtigen sind. Weißes Roheisen, Hartstahl und Ferrolegierungen, die sich nicht zerspanen lassen, werden durch Klopfen oder Brechen zerkleinert, gemischt, durch Vierteilen verjüngt und im Stahlmörser gepulvert.

Die Bestimmungen erfolgen meist für jeden Bestandteil aus besonderer Einwaage. Es haben sich teilweise Schnellverfahren herausgebildet, die eine Kontrolle der Schmelzungen in wenigen Minuten ermöglichen.

Gesamtkohlenstoffbestimmung. Die Probe wird in einem auf 900—1200° erhitzten Porzellanrohr im Sauerstoffstrom verbrannt. Die entstandene Kohlensäure wird entweder in mit Natronkalk oder Ätznatron gefüllten Röhren absorbiert und durch die Gewichtszunahme derselben oder durch Differenzvolumenmessung gasanalytisch (Schnellverfahren) bestimmt. Graphit und Temperkohle werden durch Verbrennung des Rückstandes bestimmt, der bei längerer Behandlung der Eisenprobe mit heißer, verdünnter Salpetersäure hinterbleibt.

Siliciumbestimmung. Roheisen und Stahl werden in Salzsäure gelöst. Ferrosilicium wird mit Natriumkaliumcarbonat und Natriumsuperoxyd aufgeschlossen, und diese Schmelze wird dann in Salzsäure gelöst. Die Lösungen werden eingedampft, der Eindampfrückstand auf 130° erhitzt und wieder in Salzsäure und Wasser gelöst. Nach Filtration und Waschung der unlöslichen Rohkieselsäure wird diese im Platintiegel geglüht, mit dem Tiegel gewogen und mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht. Der Tiegel wird darnach wieder gewogen und das Silicium aus der Gewichtsdifferenz berechnet.

Manganbestimmung. Die Probe wird in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Oxydation des Eisens mit Salpetersäure gekocht, dann mit Soda neutralisiert und zur Fällung des Eisens mit Zinkoxyd versetzt. Nach partieller Filtration wird das Mangan in heißer, verdünnter Lösung mit Kaliumpermanganat maßanalytisch bestimmt. Bei Ferromangan wird meist mit Salzsäure unter Zugabe von Kaliumchlorat gelöst. Bei der Titration muß hier das Kaliumpermanganat auf einmal und im Überschuß zugegeben und mit arseniger Säure zurücktitriert werden.

Zur Schnellbestimmung bei Mangangehalten unter 2% wird Stahl in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Silbernitrat und Ammoniumpersulfat auf 60° erwärmt und die gebildete Übermangansäure, nach Ausfällung des Silbers mit Salzsäure, mit arseniger Säure titriert.

Phosphorbestimmung. Die Probe wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Kaliumpermanganat gekocht und dessen Überschuß mit Oxalsäure reduziert. Die entstandene Phosphorsäure wird nach Zugabe von Ammoniumnitrat mit molybdänsaurem Ammonium als Phosphorammoniummolybdat gefällt, das entweder gewogen oder schneller acidimetrisch bestimmt wird.

Schwefelbestimmung. Die Probe wird in Salzsäure gelöst und der entwickelte Schwefelwasserstoff in Natronlauge oder Cadmiumacetatlösung geleitet. Im ersten Falle wird der Schwefel mit Permanganat und Oxalsäure oxydimetrisch, im zweiten Falle in dem ausgeschiedenen Schwefelcadmium jodometrisch bestimmt. Zur Schnellbestimmung wird die Probe im Sauerstoffstrom bei etwa 1150° verbrannt.

Die Oxyde des Schwefels werden in Wasserstoffsuperoxyd und gemessene Natronlauge geleitet, deren Überschuß mit Schwefelsäure zurücktitriert wird. Dieses Verfahren eignet sich auch für alle Legierungen, aus denen der Schwefel mit Salzsäure nicht freigemacht werden kann.

Kupferbestimmung. Die Probe wird in Salzsäure gelöst und das Kupfer aus dieser Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Schwefelkupfer wird nach Filtration in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak gekocht und der Niederschlag von Eisenhydroxyd filtriert. In dem stark eingeengten Filtrat wird das Kupfer jodometrisch bestimmt.

Nickelbestimmung. Die Probe wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Salpetersäure oxydiert, mit Weinsäure versetzt und neutralisiert. Dann wird das Nickel mit alkoholischer Dimethylglyoximlösung als Nickelglyoxim gefällt, das nach Filtration und Trocknung gewogen wird.

Zur Schnellbestimmung des Nickels wird eine Lösung der Probe in Salpetersäure mit Ammoncitrat versetzt und ammoniakalisch gemacht. In dieser Lösung wird das Nickel nach Zugabe eines Jodsilberindicators in bestimmter Menge durch Titration mit Cyankaliumlösung maßanalytisch bestimmt.

Kobaltbestimmung. Die Probe wird in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Salpetersäure oxydiert und zur Fällung des Eisens mit Zinkoxyd versetzt. Das Filtrat wird mit Salzsäure eben angesäuert und heiß mit einer essigsauren Lösung von α-Nitroso-β naphthol gefällt. Der Niederschlag wird geglüht und mit Wasserstoff zu Kobaltmetall reduziert, das gewogen wird.

Chrombestimmung. Die Probe wird in einer Mischung von Schwefelsäure und Phosphorsäure gelöst und die Lösung mit Salpetersäure, Silbernitrat und Ammoniumpersulfat gekocht, wodurch das Chrom zu Chromsäure oxydiert wird. Diese wird nach Fällung des Silbers mit Chlornatrium und Zerstörung der gebildeten Übermangansäure mit Ferrosulfat reduziert, dessen Überschuß mit Kaliumpermanganat zurücktitriert wird. Unlösliches Ferrochrom wird mit Natriumkaliumcarbonat und Natriumsuperoxyd aufgeschlossen. In der filtrierten, ausgekochten, wässerigen Schmelzlösung wird die Chromsäure jodometrisch bestimmt. Bei löslichen Ferrochromen wird mit Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst und das Chrom nach Zugabe von Natriumcarbonatüberschuß durch Kochen mit Permanganat zu Chromsäure oxydiert. Diese wird dann nach Reduktion des Permanganats mit Alkohol in der filtrierten Lösung jodometrisch bestimmt.

Wolframbestimmung. Die salzsaure, mit Salpetersäure oxydierte Lösung der Probe wird wiederholt zur Trockne eingedampft und der Abdampfrückstand mit Salzsäure und Wasser wieder in Lösung gebracht. Die Wolframsäureausscheidung wird mit der Kieselsäure filtriert, verbrannt und nach Abrauchung der letzteren gewogen.

Ferrowolfram wird mit Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen. Aus der mit Salpetersäure neutralisierten, filtrierten, wässerigen Schmelzlösung wird das Wolfram mit Mercuronitrat als Mercurowolframat gefällt, nach dessen Filtration und Verglühung es als Wolframsäure gewogen wird.

Molybdänbestimmung. Das Molybdän wird aus der schwefelsauren, bei Gegenwart von Wolfram mit Phosphorsäure versetzten, mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat oxydierten Lösung der Probe mit Schwefelwasserstoff unter Druck als Molybdänsulfid gefällt. Dieses wird filtriert und durch vorsichtiges Verbrennen in Molybdäntrioxyd übergeführt, das gereinigt und gewogen wird.

Ferromolybdän wird mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen. Die filtrierte, wässerige Schmelzlösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, mit Ammoniak im Überschuß versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das Molybdänsulfid wird darnach durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Stehenlassen in der Wärme ausgeschieden und wie oben zu Molybdäntrioxyd verbrannt.

Vanadinbestimmung. Die Probe wird so behandelt wie bei der Chrombestimmung, und die Bestimmung vollzieht sich nach vollendeter Titration des Chroms mit Permanganat so, daß das nun als Vanadinpentoxyd vorliegende Vanadium erneut mit Ferrosulfatlösung zu Tetroxyd reduziert wird. Der Ferrosulfatüberschuß wird dann durch mindestens 1' langes Schütteln mit Ammoniumpersulfat zerstört. Darnach wird die Titration des Vanadiums allein mit Kaliumpermanganat vorgenommen.

Ferrovanadium wird in Salpetersäure und Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird bis zum Abrauchen eingeengt, mit schwefliger Säure versetzt und wieder zum Abrauchen gebracht. Dann wird das vorhandene Ferrosulfat durch Schütteln mit Ammoniumpersulfat wie oben oxydiert und die Titration von Tetroxyd bis Pentoxyd, d. h. bis zur bleibenden Rotfärbung mit Kaliumpermanganat, ausgeführt.

Bezüglich der Bestimmung von Titan, Aluminium, Arsen, Zinn, Stickstoff und Sauerstoff sei auf die nachstehende Literatur verwiesen.

Literatur: O. BAUER und E. DEISS, Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl. J. Springer, Berlin 1922. — A. KROPF, Laboratoriumsbuch für Eisenhütten- und Stahlwerkschemiker. W. Knapp, Halle a. d. S. 1925. — C. KRUG, Die Praxis des Eisenhüttenchemikers. J. Springer, Berlin 1923. — A. LEDEBUR-KINDER-STADELER, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1925. — A. VITA und C. MASSENEZ, Chemische Untersuchungsmethoden für Eisenhütten und Nebenbetriebe. J. Springer, Berlin 1922. — Verein deutscher Eisenhüttenleute, Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen. Blatt VI, 1—9; Berichte des Chemikerausschusses Nr. 20, 25, 36, 41, 43, 49, 51, 52, 54, 55, 56.

XXII. Wirtschaftliches[1].

Den gewaltigen Aufschwung des Eisengewerbes kennzeichnen die Zahlentafeln 9 und 10 und die graphischen Darstellungen in Abb. 230 und 231.

Die Grundlage der Eisen- und Stahlerzeugung ist die Gewinnung der erforderlichen Erze. Über die in einzelnen Jahren seit 1900 insgesamt und in den hauptsächlichsten Ländern geförderten Mengen gibt nachstehende Zahlentafel Auskunft.

---

[1] Statistische Zahlen aus *Stahl u. Eisen* und „Gemeinfaßliche Darstellung des Eisenhüttenwesens".

Eisenerzgewinnung in 1000 t:

	Im Jahre 1900	1910	1913	1920	1925	1926	1927
Weltförderung	90 104	143 948	172 994	120 091	152 500	154 500	–
Deutschland	12 793	22 447	28 608 [1]	6 362	5 923	4 793	6 625
Großbritannien . . .	14 253	15 470	16 253	12 910	10 305	4 160	11 360
Frankreich	5 448	14 606	21 918	13 846	35 318	39 228	45 690
Vereinigte Staaten . .	27 994	57 927	62 972	68 686	62 898	68 776	62 766

Außer in den in der Zahlentafel aufgeführten Ländern werden größere Eisenerzmengen in Schweden, Spanien, Rußland, Luxemburg gewonnen. Im Jahre 1927 betrug die Förderung in 1000 t:

Schweden	Spanien	Rußland	Luxemburg
9660	4906	4960 (54% von 1913).	7756

In der Eisenerzförderung stehen die Vereinigten Staaten von Nordamerika in erster Linie. Vor dem Weltkriege kam Deutschland an zweiter Stelle; mit dem Verlust Elsaß-Lothringens mußte es diesen Platz an Frankreich abtreten. Im Jahre 1913 kamen auf Deutschland 16,5%, auf Frankreich 12,5% der Weltförderung; im Jahre 1925 auf Deutschland nur annähernd 4%, auf Frankreich über 23%. Deutschland war daher zur Speisung seiner Hochöfen in steigendem Maße auf den Bezug von Erzen aus dem Auslande angewiesen.

Es wurden auf den deutschen Hochofenwerken an Eisenerzen verhüttet:

Im Jahre	1913	1923 in 1000 t	1926
	37 834 [2]	7 963	14 627
		davon stammten aus	
Inland	68,5%	45,5%	30,3%
Schweden und Norwegen .	11,1%	24,9%	41,9%
Spanien	9,9%	8,6%	5,9%
Frankreich	5,9%	7,7%	10,4%
Luxemburg	–	2,7%	2,3%
Übrige Länder	4,6%	10,6%	9,2%

In der Roheisenerzeugung hatte England bis gegen das Jahr 1890 die Führung, wurde dann von den Vereinigten Staaten überholt, anfangs dieses Jahrhunderts auch von Deutschland.

Zahlentafel 9 gibt eine Übersicht über die Erzeugung an Roheisen insgesamt und in den hauptsächlichsten Ländern, und in Abb. 230 ist sie graphisch dargestellt.

Tabelle 9. Roheisenerzeugung.

Im Jahre	Welterzeugung	Deutschland	Großbritannien	Frankreich	Vereinigte Staaten
	in 1000 t				
1870	12 150	1 390	6 060	1 180	1 690
1880	18 550	2 730	7 800	1 720	3 890
1890	27 630	4 660	8 030	1 960	9 350
1900	41 000	8 350	9 050	2 710	14 090
1910	66 350	14 790	10 170	4 040	27 740
1913	79 900	16 760	10 425	5 207	31 462
1920	63 900	7 044	8 163	3 433	37 517
1921	38 350	7 845	2 658	3 358	16 955
1922	55 600	9 396	4 981	5 128	27 655
1923	69 990	4 936	7 560	5 431	41 007
1924	68 450	7 812	7 424	7 693	31 908
1925	77 000	10 174	6 366	8 471	37 288
1926	78 900	9 636	2 481	9 395	40 000
1927	85 500	13 100	7 400	9 297	36 812
1928	86 500	11 700	6 700	10 000	38 700

Im Jahre 1927 nahmen Deutschland mit 15%, Großbritannien mit 9%, Frankreich mit 11%, die Vereinigten Staaten mit 44% an der gesamten Roheisenerzeugung teil. Der weitaus größte Teil des Roheisens wird zu Flußstahl verarbeitet. Zu Eisenguß, sei es unmittelbar aus dem Hochofen oder nach Umschmelzen im Kupol- oder Flammofen, findet ein verhältnismäßig geringer Teil Verwendung. Von den im Jahre 1926 in Deutschland verbrauchten 9 596 000 t Roheisen wurden in Eisengießereien 1 508 000 t (15,8%), für Flußstahl 8 078 000 t (84,1%) und für Schweißstahl 10 000 t (0,1%) verbraucht.

Zahlentafel 10 gibt eine Zusammenstellung der Flußstahlerzeugung von 1870 bis 1927, Abb. 231 eine graphische Darstellung.

[1] Im jetzigen Gebiet Deutschlands betrug 1913 die Förderung 7 309 000 t.

[2] Im Deutschen Zollgebiet d. i. einschließlich Luxemburg.

Tabelle 10. Flußstahlerzeugung.

Im Jahre	Welterzeugung	Deutschland	Großbritannien	Frankreich	Vereinigte Staaten
	in 1000 t				
1870	673	170	280	—	70
1880	4 192	640	1 320	390	1 270
1890	12 541	1 610	3 630	580	4 340
1900	28 342	6 640	5 130	1 560	10 350
1910	60 200	13 700	6 480	3 390	26 510
1913	77 500	17 600	7 787	4 687	31 802
1920	73 000	9 278	9 212	3 050	42 807
1921	45 000	9 997	3 763	3 099	20 100
1922	68 900	11 714	5 975	4 538	36 173
1923	78 500	6 305	8 618	5 100	45 663
1924	78 800	9 835	8 332	6 900	38 539
1925	90 700	12 200	7 516	7 415	46 120
1926	93 900	12 350	3 600	8 430	49 210
1927	100 500	16 300	9 200	8 275	44 100
1928	106 000	14 300	8 500	9 300	52 000

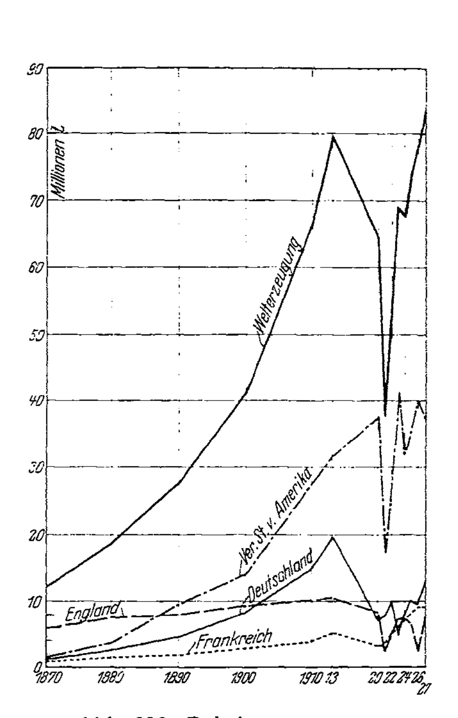


Abb. 230. Roheisenerzeugung.

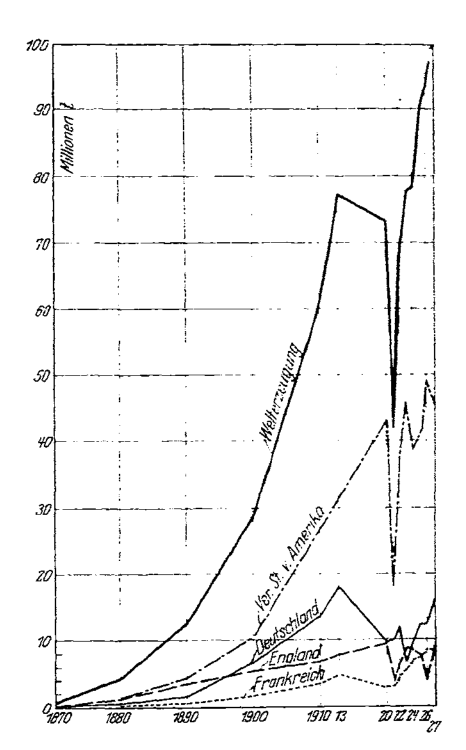


Abb. 231. Flußstahlerzeugung.

——— Welterzeugung; ——— Erzeugung Deutschlands; – – – Erzeugung Englands; ·········· Erzeugung Frankreichs; —·—·— Erzeugung der Ver. Staaten von Nordamerika.

An der Welt-Flußeisenerzeugung nimmt Deutschland ungefähr in demselben Verhältnis teil wie an der Welt-Roheisenerzeugung, im Jahre 1927 mit etwas über 16%, während Großbritannien sich mit 9,5%, Frankreich mit etwa 8,5 und die Vereinigten Staaten mit etwa 44% beteiligten.

Nach den verschiedenen Herstellungsarten verteilte sich die Flußstahlerzeugung in Deutschland folgendermaßen:

<table>
<tr><th></th><th>Thomasstahl</th><th>Bessemerstahl</th><th>Martinstahl basisch</th><th>Martinstahl sauer</th><th>Formguß</th><th>Tiegelstahl</th><th>Elektrostahl</th></tr>
<tr><td></td><td colspan="7">in Prozenten</td></tr>
<tr><td>1913 . . .</td><td>53,8</td><td>0,9</td><td>41,5</td><td>1,7</td><td>1,2</td><td>0,5</td><td>0,4</td></tr>
<tr><td>1920 . . .</td><td>32,4</td><td>0,5</td><td>63,0</td><td>0,9</td><td>1,9</td><td>0,4</td><td>0,9</td></tr>
<tr><td>1927 . . .</td><td>42,5</td><td>—</td><td>53,5</td><td>1,1</td><td>1,9</td><td colspan="2">1,0</td></tr>
</table>

Nach Fortfall der lothringischen Werke mit ihrer großen Erzeugung an Thomasstahl verschob sich im neuen deutschen Reichsgebiet das Mengenverhältnis von Thomasstahl und Martinstahl; denn, auf das neue Reichsgebiet bezogen, betrug im Jahre 1913 die Thomasstahlerzeugung nur 42% (gegen 53,8% im damaligen Reichsgebiet), die Martinstahlerzeugung dagegen 54% (gegen 43,2%) der Gesamterzeugung. Es fand aber auch weiterhin ein verhältnismäßiges Anwachsen der Martinstahlerzeugung statt, infolge der im Kriege einsetzenden vermehrten Schrotverwendung.

Der größte Teil der Rohstahlblöcke wird in Walzwerken verarbeitet, ein geringerer Teil zu Schmiedestücken. Kleinere Schmiedestücke werden auch aus vorgewalzten Blöcken und sog. Halbzeug hergestellt.

An Fertigerzeugnissen lieferten im Jahre 1926 die deutschen Walzwerke 9 017 000 *t*, davon:

Eisenbahnoberbauzeug (Schienen, Schwellen, Laschen, Kleineisenzeug) . .	1 577 000 *t*
Stabeisen und sonstiges Formeisen (unter 80 *mm* Höhe) und Universaleisen	2 699 000 „
Träger (Formeisen von 80 *mm* Höhe und darüber)	684 000 „
Bandeisen	380 000 „
Walzdraht	1 050 000 „
Grobbleche (5 *mm* und darüber stark)	755 000 „
Feinbleche (unter 5 *mm*)	791 000 „
Weißblech	98 000 „
Röhren	566 000 „
Rollendes Eisenbahnzeug (Achsen, Räder)	118 000 „
Für Schmiedestücke verarbeitet	194 000 „

Schweißstahl wurde im Laufe der Zeit, seit Erfindung des Windfrisch- und des MARTIN-Verfahrens, mehr und mehr durch den Flußstahl verdrängt. Im Jahre 1885 betrug die Welterzeugung an Flußstahl rund 6 Million. *t*, an Schweißstahl rund 9 Million. *t*. Im Jahre 1925 dagegen wurden 87 Million. *t* Flußstahl und nur noch 1,1 Million. *t* Schweißstahl hergestellt.

In Deutschland wurden 1927 nur noch 43 600 *t* Schweißstahl erzeugt, gegenüber 16 300 000 *t* Flußstahl; das ist ein Verhältnis von 1 : 375.

Literatur: L. BECK, Die Geschichte des Eisens. Braunschweig 1913. – TH. BECKERT, Leitfaden zur Eisenhüttenkunde. Berlin 1900. – BOEKE-EITEL, Physik.-chem. Photographie. Berlin 1923. – BREARLEY-SCHÄFER, Die Wärmebehandlung der Werkzeugstähle. Berlin 1913. – C. BRISKER, Einführung in das Studium der Eisenhüttenkunde. Leipzig 1908. – H. H. CAMPBELL, The Manufacture and Properties of iron and steel. New York und London 1907. – C. DICHMANN, Der basische Herdofenprozeß. Berlin 1910. – DURRER, Dissertation. Aachen 1915. – F. ERBREICH, Einführung in die Eisenhüttenkunde. Leipzig 1913. – Th. GEILENKIRCHEN, Grundzüge des Eisenhüttenwesens. Berlin 1911. – W. GIESEN, Die Spezialstähle in Theorie und Praxis. Freiburg 1909. – F. GIOLITTI, La cémentation de l'acier. Paris 1914. – GMELINs Handbuch der anorgan. Chemie. 8. Aufl. Eisen. Leipzig-Berlin 1929. – GOERENS, Einführung in die Metallographie, 5. Aufl. Halle 1926. – F. W. HARBORD, The Metallurgy of steel. London 1905. – F. W. HARBORD and J. W. HALL, The Metallurgy of steel. London 1911. – A. H. HIORNS, Steel and iron. London 1903. – H. M. HOWE, The Metallurgy of steel. New York 1890. – HULTGREN, Wolframstähle. New York 1920. – HÜTTE, Taschenbuch für Eisenhüttenleute, herausgegeben vom AKADEMISCHEN VEREIN HÜTTE. Berlin 1923. – E. JAPING, Die Darstellung des Eisens und der Eisenfabrikation. Wien und Leipzig 1913. – H. JÜPTNER v. JONSTORFF, Das Eisenhüttenwesen. Leipzig 1912. – A. LEDEBUR, Handbuch der Eisenhüttenkunde. Leipzig 1906. – H. F. LICHT, Die Darstellung des Roheisens. Leipzig. – G. MARS, Die Spezialstähle. Stuttgart 1912. – H. NOBLE, Fabrikation de l'acier. Paris 1905. – OBERHOFFER, Das Technische Eisen. Berlin 1925. – B. OSANN, Lehrbuch der Eisenhüttenkunde. Leipzig 1915. – PAVLOFF-DLUJATSCH, Lit du Fasion. Paris 1924. – F. REISER, Das Härten des Stahles. Leipzig 1913. – W. C. ROBERTS-AUSTEN, An Introduction to the study of metallurgy. – W. RODENHAUSER und J. SCHÖNAWA, Elektrische Öfen in der Eisenindustrie. Leipzig 1911. – R. STOUGHTON, The Metallurgy of iron and steel. New York 1911. – O. THALLNER, Werkzeugstahl, Konstruktionsstahl. Freiburg 1904. – TH. TURNER, The Metallurgy of iron and steel. London 1908. – VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE. Gemeinschaftliche Darstellung des Eisenhüttenwesens. Düsseldorf 1923. – WEDDING, Grundriß der Eisenhüttenkunde. Berlin 1907. – J. WRIGHT, Electric furnaces and their industrial applications. London 1904. – *Stahl u. Eisen*, Zeitschrift für das deutsche Eisenhüttenwesen. – Werkstoffhandbuch *Stahl u. Eisen*. – KRUPPsche Monatshefte.

P. Goerens und *F. Popp*.

Anhang: *Herstellung von Elektrolyteisen.*

Die elektrolytische Abscheidung des Eisens würde in Anbetracht der großen Mengen Eisen, die gebraucht werden, und der hochentwickelten Kunst, es aus Erzen durch Kohle zu gewinnen, technisch bedeutungslos sein, wenn es nicht gelänge, es durch Elektrolyse in reinerer Form zu erhalten als mittels Kohle, allerdings auch nicht so rein wie durch Reduktion reiner Eisenverbindungen mittels Wasserstoffs oder aus Eisencarbonyl. Reines Eisen hat aber bezüglich seines mechanischen und magnetischen Verhaltens Vorteile vor unreinerem; aus diesem Grunde und ferner elektrochemisch-theoretischer Besonderheiten wegen, die die Eisenmetalle vor anderen aufweisen, hat man sich viel mit elektrolytischer Fällung des Eisens beschäftigt. POGGENDORF (*Poggendorf Ann.* [2] **54**, 161 [1841]) und BÖTTGER (Vers. für physikal. chem. Unterricht **7** [1846])

erwähnen schon die Herstellung, BOCKBUSHMAN schlug es auf Kupfer nieder, JACOBI (Bull. Acad. sciences Petersb. **13**, 40 [1869]) beschreibt ein Verfahren, FEUQUIÈRE stellte 1857 Elektrolyteisen auf der Pariser Weltausstellung aus.

Die Umwandlung des Eisens in Ferroion, $Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 2\ominus$, hat das Potential $-0{,}43$, bezogen auf die Wasserstoffelektrode als Nullwert; dieser Wert, der aus Messungen in verschiedenen Eisensalzlösungen verschiedener Konzentration nach der NERNSTschen Formel rechnerisch gewonnen ist, dürfte um einige Centivolt unsicher sein, da man die für die Berechnung nötigen Dissoziationsgrade der gelösten Eisensalze nicht genau genug kennt. Jedenfalls aber sollte es der Lage seines Potentials entsprechend unmöglich sein, Eisenion aus neutraler Lösung, aus der der Wasserstoff mit etwa $-0{,}4\ V$ abgeschieden wird, oder gar aus saurer Lösung vor dem Wasserstoff zur Entladung zu bringen; auch aus alkalischer Lösung, in der die Entladung des $H^{\cdot}$-Ions einer Anodenspannung von unter $-0{,}4\ V$ bedarf, sollte keine Eisenabscheidung erfolgen, da in ihr die Eisenionkonzentration wegen der Ausfällung des Eisens als Hydroxyd klein wird, somit auch die Abscheidungsspannung des Eisens nach der negativen Seite herausrückt. Die für die Abscheidung ungünstige Lage der Potentiale von *Fe* und *H* wird noch durch die „chemische Polarisation" der *Fe*-Abscheidung verschlechtert. Die beiden Potentiale liegen so, daß mit dem Eisen stets mehr oder weniger Wasserstoff mitentladen wird, somit die Stromausbeute an Eisen nie 100% erreicht; bei hohen Temperaturen und sehr kleiner Acidität, wie sie die Borsäure aufweist – sie wird zugesetzt, damit die Lösung an der Kathode nicht alkalisch wird und $Fe(OH)_2$ zum Ausfallen zwingt –, kann man der 100%igen Ausbeute sehr nahe kommen.

Die beiden konkurrierenden Vorgänge sind somit

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2\ominus = Fe \qquad \text{und} \qquad 2\,H_2O + 2\ominus = H_2 + 2\,OH',$$

d. h. das aus der elektrolytischen Dissoziation des Wassers stammende $H^{\cdot}$-Ion wird entladen und OH'-Ion bleibt zurück. Wird letzteres nicht irgendwie neutralisiert, so entsteht in der Lösung $Fe^{\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightarrow Fe(OH)_2$, welch letzteres zum Teil von dem Eisenniederschlag eingeschlossen wird; das Eisen wird oxydhaltig und dadurch minderwertig. Da die Mitabscheidung von H_2 durch Erhöhung der Temperatur nach obigem geringer wird, wird es auch der Einschluß von Oxyd.

Der mitabgeschiedene Wasserstoff beeinflußt die Eigenschaften des Elektrolyteisens sehr stark. Es wird durch ihn sehr hart, aber auch sehr spröde. Die Härte ist für manche Zwecke, z. B. für die Herstellung von Klischees, erwünscht, die Sprödigkeit wohl stets unerwünscht, wenn man kompaktes und nicht etwa leicht pulverisierbares Metall (s. u., Verfahren der WESTERN ELECTRA CO.) herzustellen wünscht. Dazu kommt, daß Eisen, ähnlich wie Kobalt und Nickel, dazu neigt, bei Erreichung einer gewissen Dicke des Niederschlages von der Unterlage abzublättern, wenn letztere dem Zug zum Aufrollen nicht nachgibt. Dieses Abblättern wird hervorgerufen durch den in den einzelnen aufeinanderfolgenden Schichten wachsenden Wasserstoffgehalt.

Eine andere, nicht ganz zu vermeidende Verunreinigung des Elektrolyteisens sind Stickstoff und Schwefel, letzterer vor allem, wenn man es aus einer Ferroammoniumsulfatlösung gewinnt; ferner Kohlenstoff, der stets im Niederschlag gefunden wird, wenn das im Elektrolyten befindliche Salz (oder bei der Raffination ohne Diaphragma die Anode) solchen enthält, also wenn organische Stoffe zugesetzt werden, z. B. nach CLASSEN Ammonoxalat für die elektroanalytische Bestimmung, ferner auch bei Zusatz von Carbonaten. Literatur und Inhalt der sehr umfangreichen Diskussion über die die Elektroanalyse störenden Verunreinigungen und die Gegenmittel s. z. B. CLASSEN und DANNEEL (Analyse durch Elektrolyse, Springer, Berlin 1927). Wir müssen uns hier auf eine Auswahl unter den weit über 200 zählenden Veröffentlichungen über Elektrolyteisen beschränken und uns mit einer kurzen Charakterisierung oder Erwähnung derjenigen begnügen, die auf die Entwicklung der technischen Herstellung von Elektrolyteisen eingewirkt haben; über die wirklich im großen verwendeten Methoden ist wenig bekannt, trotz ihrer Patentierung.

VARRENTRAPP (*Dinglers polytechn. Journ.* **178**, 152 [1868]): Elektrolyt $NH_4Cl + FeSO_4$, hohe Konzentration. – KLEIN: $0{,}4\,n\,FeSO_4 + 0{,}4\,n\,MgSO_4$, 0,025 A/cm^2, hellgrau, krystallinisch, gleichförmig, nur 0,05% *H*. – THIELE (*A.* **265**, 58 [1891]): $FeCl_2$ in essigsaurer Lösung, hellgrau, leicht oxydabel, brüchig, sehr rein. – HICKS und O'SHEA (Electrician. **35**, 843 [1895]): Doppelsalz $FeCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl$-Lösung, nicht unter 20–30% *Fe*. Die Anodenverunreinigungen *S* und *C* durch Diaphragma zurückgehalten; 0,002 A/cm^2, 7 *V*; festes, zusammenhängendes, mattes Metall. – FÖRSTER (Elektrochemie wässeriger Lösungen [1923]): hohe Temperatur, konzentrierte $FeSO_4$-Lösungen. – Ferroammonsulfatlösung gibt nach NEUBURGER und KLOBUKOW (*Elektrochem. Ztschr.* **11**, 77 [1904]) sowie nach BURGESS und HAMBUECHEN (Electrochemical Industr. **2**, 183 [1904]) dicke Platten mit 94–98% Ausbeute, Lösung 15–30%, 30°, 0,01 A/cm^2; mit höheren Stromdichten nach MÜLLER (*Metallurgie* **1909**, 145) wird das Eisen weniger dicht. – STOREY findet in solchem Eisen (*Trans. Amer. electrochem. Soc.*; *Ztschr. Elektrochem.* **20**, 422 [1914]) 0,001% *S*, 0,003% *Si*, 0,02% *P*, 0,13% *C*,

0,08% H, doch kein Mn. – Nimmt man als Anode mit Oxalat hergestelltes Eisen, so erhält man nach SKRABAL (*B.* **35**, 3404 [1902]) Metall, das sich in Säure ohne Geruch löst. – LEE (Dissert. Dresden [1906]) läßt das Ammonsalz fort und säuert die kaltgesättigte $FeSO_4$-Lösung schwach an (0,05 n-H_2SO_4); 0,02 A/cm^2, 90°, starke Rührung; PFATT (*Ztschr. Elektrochem.* **16**, 217 [1910]) empfiehlt dasselbe, doch 70°, weil der Elektrolyt bei 90° schäumt. – MAXIMOWITSCH (ebenda **11**, 52, 91 [1905]) vermeidet Mitabscheidung des H durch Zusatz von $MgSO_4$ und $NaHCO_3$; das ausfallende $Fe(HCO_3)_2$ hält den Elektrolyten schwach sauer; Stromausbeute bei 0,001 – 0,002 A/cm^2 ist 97 – 99%. – MUSTAD hält die Lösung durch Borsäure schwach sauer (Dissert. Dresden [1908]).

Aus $FeCl_2$-Lösung ohne Zusatz anderer Chloride erhält man nach LEE (l. c.) bei 30° aus neutraler, bei 70° aus schwach saurer Lösung gute Resultate, doch auch mit Zusatz von $MgCl_2$ (0,03 A/cm^2), dem HINNELINE (*Trans. Amer. electrochem Soc.* **43**, 119 [1923]) $CaCl_2$ vorzieht; um Niederschläge auf Gummi zu erzielen, wird $CrCl_2$ und Hydrochinon zugesetzt. – AMBERG (*Ztschr. Elektrochem.* **14**, 326 [1908]) zieht das $FeCl_2$ dem $FeSO_4$ überhaupt vor, da man mit ihm konzentriertere Lösungen herstellen kann und die in der Technik sehr lästige Elektrolyterneuerung dadurch seltener nötig wird; damit die Lösung durch die Luft nicht oxydiert wird, bedeckt man sie mit Paraffinöl, in dem Paraffin gelöst ist; man kann so durch Raffination von Flußeisenanoden Metall von 99,9% Fe erzielen. – Zusatz von $NaCl$, Borsäure und wenig HCl zur $FeCl_2$-Lösung verwenden MOSER und SCHÖNINGER (*Ztschr. analyt. Chem.* **70**, 235 [1927]) zur Herstellung von für die Titerstellung genügend reinem Fe. – Organische Beimengungen sind nach WATTS und LI (*Trans Amer. electrochem. Soc.* **20**, 422 [1914]) zu vermeiden, unter 50 versuchten Stoffen gaben nur Ammonoxalat (6 g/l) und Hexamethylentetramin (0,6 g/l) glatte Niederschläge.

Weitere Vergleiche von $FeSO_4$- und $FeCl_2$-Lösung findet man bei TUCKER und SCHRAMM (*Ind. engin. Chem.* **2**, 237 [1910]), ferner ausführlich bei RYSS und BOGOMOLMY (*Ztschr. Elektrochem.* **12**, 697 [1906]), sowie bei FÖRSTER und MUSTAD (l. c.), welch letztere eingehende Versuche über den Einfluß der Acidität der Lösung und der Stromdichte auf das Aussehen und die Ausbeute beschrieben.

Eine gute Vorschrift ist anscheinend die von MAXIMOWITSCH (l. c.), 0,03 A/cm^2, Lösung von 200 g $FeCl_2$ oder $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ nebst 50 g $MgSO_4$ + 5 g $NaHCO_3$ (letztere zeitweise zu ergänzen) pro 1 l. Bei sehr kleinen Stromdichten und schwacher Acidität erhält man schließlich viel Hydroxyd, das sich in das Eisen einbettet. Die Störung verschwindet bei 50°, der Niederschlag wird matt und kleinkrystallinisch, bei 75° und namentlich 90° ist er gröber, hellgrau. Zu große Acidität gibt ungleichmäßige Niederschläge. Der Fehler des $FeSO_4$ ist, daß es beim Abkühlen ausfällt und daß es S-haltiges Fe liefert; eine kaltgesättigte Lösung enthält 8% Fe, eine bei 70° gesättigte 13%, während eine gesättigte $FeCl_2$-Lösung bei 20° 20% Fe enthält. Über den Einfluß der Bedingungen auf Biegsamkeit und Brüchigkeit des Fe s. auch KERN (*Electrochem. met. Ind.* **1908**, 242).

Versuche, Eisen aus nichtwässerigen Lösungen zu fällen, gelangen nicht, ebensowenig, es elektrolytisch aus Schmelzfluß herzustellen, was zu erwarten war.

Die Eigenschaften des Elektrolyteisens. Härte, Sprödigkeit, Homogenität, auch Magnetisierbarkeit, hängen sehr stark von den Verunreinigungen ab, daher von den Bedingungen, unter denen es gewonnen wurde. Nicht nur die technischen Versuchsberichte, sondern auch viele Patente befassen sich deshalb hauptsächlich mit diesem Thema. Eine besonders wichtige Eigenschaft des Elekrolyteisens ist die Dehnbarkeit, die man ihm durch Nachbehandlung erteilen kann, so daß man es zu Treibarbeiten verwenden und pressen kann, zu Patronenhülsen, Geschoßringen, Tiegeln u. s. w., d. h. zu Waren, für die man bisher Messing, Kupfer und Aluminium verwendete.

Elektrolyteisen ist infolge seines H-Gehaltes sehr hart, gleichzeitig auch brüchig. Die Härte ist erwünscht, wenn es sich um die Herstellung von Druckstöcken handelt, muß aber vermieden oder gegebenenfalls nachträglich durch Entfernung des Wasserstoffs beseitigt werden, wenn das Eisen weiterverarbeitet werden soll. 0,03% H verleihen dem Eisen dieselbe Härte wie die äquivalente Menge C dem Stahl, also etwa 0,4%; es ritzt Glas. Durch Erhitzen kann man den Wasserstoff vollständig entfernen, nach STOREY (*Ztschr. Elektrochem.* **20**, 422 [1914]) schon bei 850°; nach COURNOT (*Compt. rend. Acad. Sciences* **171**, 170 [1920]) verschwindet zwar bei dieser Temperatur die charakteristische Struktur des Hydrides (bei 750° noch nicht), doch geht der H erst bei 950° völlig, u. zw. in 2^h, bei 1050° in 1^h heraus. Bei 850° ändert sich die Mikrostruktur, die derjenigen des aus dem flüssigen Zustande erstarrten Eisens ähnelt, noch nicht, bei 910° wandelt es sich in γ-Eisen um. Schon LENZ (*Ann. Physik* [2] Ergänzungs-

band **5**, 242 [1871]) gibt die Härte 5,5 an, Apatit ritzend, nicht feilbar, zwischen den Fingern zu zerreiben; durch Glühen erhielt er das Eisen so weich, daß er es mit der Schere schneiden konnte. Auch der Kohlenstoff soll sich nach LENZ durch Glühen entfernen lassen, indem aus stets eingeschlossenem Oxyd und dem *H* Wasser entsteht, das sich mit dem *C* umsetzt. Nach BURGESS und HAMBUECHEN (*Elektrochem. Ind.* **2**, 183 [1904]) enthält das aus Ferroammonsulfat hergestellte Elektrolyteisen oft mehr *S* als die zur Raffination benutzten Eisenanoden, sogar zuweilen auch mehr *C* und *Si*. Durch Verwendung von $FeCl_2$ sinkt der *S*-Gehalt um 75%, der von *C* und *Si* nur um 15%; die Gesamtverunreinigungen gehen von 0,18% auf 0,08% zurück; durch wiederholte Raffination kann man sie auf 0,03% herunterdrücken, darunter 0,004% *S*, 0,004% *P*, 0,02% *C*, Spuren *Mn*, ohne *S*. — KRÄMER (*Chem. Ztrlbl.* **1861**, 273) fand *N* im Elektrolyteisen, MEIDINGER (Badische Gewerbeztg. vom 31. Dezember 1867) Ammonium; über das Verbleiben des *P* bei der Raffination s. REIMANN (Dissertation Dresden [1926]).

Die Struktur des Eisens, ob feinkörnig, faserig u. s. w., ist ebenfalls sehr abhängig von der Herstellungsweise. Mit dieser Frage hat sich eingehend SKRABAL (*Ztschr. Elektrochem.* **10**, 749 [1904]) befaßt, der zwei typisch verschiedene Arten von Elektrolyteisen auf Grund ihres physikalischen und chemischen Verhaltens unterscheidet. Siehe darüber auch PILLING (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **42**, 9 [1923]), GLOCKER und KAUPP (Ztschr. Physik **24**, 121 [1924]), BOZERTH (Physical Review, **26**, 390 [1925]), FULLER (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **50** [1926]).

Über die magnetischen Eigenschaften des Elektrolyteisens berichtete schon BEETS (*Poggendorf Ann.* **111**, 107 [1860]), der eine sehr viel größere Permeabilität und geringere Hysteresis feststellte, als sie gewöhnliches Eisen hat. Siehe darüber auch BRESLAUER (*Elektrotechn. Ztschr.* **1913**, 671, 705, 958). MOURAIN (Journ. de Physique [3] **10**, 123 [4] **1**, 90 [1901]) und YENSEN (*Stahl u. Eisen* **36**, 1256 [1915]) fanden eigenartige Magnetisierungskurven und Hysteresisschleifen; GUMLICH (*Ztschr. Elektrochem.* **24**, 872 [1918]) studierte den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit darauf. Man verwendet es als Pulver, mit isolierenden Materialien gepreßt, zu Pupinspulen, als Draht um Umwickeln von Kabeln zwecks Beeinflussung der Selbstinduktion, in Blattform oder als dünne Bleche für Magnetkerne, Motoren u. dgl.

Die Patentliteratur über Elektrolyteisen ist nicht sehr umfangreich; die wichtigsten Erfindungen sind: MERCK (*D. R. P.* 126 839 [1900]): 70°, starke Bewegung des Elektrolyten, $FeCl_2$, 0,04 A/cm^2, Ansäuern unnötig; Eisen nicht sehr rein. MERCK (*D. R. P.* 309 133 [1918]): Elektrolyt Ferroperchlorat, das leicht von Hydroxyd frei zu halten ist; durch Erzeugung eines gelatinösen Niederschlages durch Einwirkung von *Fe* auf die Lösung werden die Verunreinigungen entfernt. — FISCHER (*D. R. P.* 212 994; *Ztschr. Elektrochem.* **15**, 595 [1909]) wählt starke Lösungen, um das lästige Verdampfen des Wassers zu vermeiden, z. B. 500 *g* $CaCl_2$ (oder *NaCl*), 450 g $FeCl_2$, 750 Wasser; 90—110°, 0,1—0,2 A/cm^2; Eisen sehr rein, nur *H* und *S* (0,0001%) nachweisbar. Das Patent ist an die LANGBEIN-PFANHAUSER-WERKE übergegangen, die in Zusatzpatenten (*D. R. P.* 228 893, 230 876, 233 722 [1909]) Zugabe nicht-hygroskopischer *Na*-Salze empfehlen, die mit dem Eisensalz hygroskopische Doppelsalze bilden; unter 90° erhielt man ganz reines Eisen, fast frei von *C* und *S*. — OETTINGER (*D. R. P.* 366 149 [1919]) setzt *HF* zu und erhält auch bei hoher Acidität gutes Eisen beliebiger Dicke; als Anode sind alle Eisensorten brauchbar, auch Roheisen. — SCHWIETE (*A. P.* 1 444 887 [1922]) benutzt $FeCl_3$, leicht angesäuert, Temperatur nicht unter 85°. — Die Patente der SOC. ANONYME LE FER (*F. P.* 626 738; *E. P.* 170 571; *Schw. P.* 101 211, 115 157, 121 383; *Schwed. P.* 59207 [1921]; *D. R. P.* 446 720 [1925] u. a.) behandeln die Bewegung und die Regeneration des Elektrolyten; Anoden Graphit. — GOVAERTS (*D. R. P.* 384 284; *E. P.* 190 500; *F. P.* 559 813 [1921]) setzt Alkalithiosulfat als Leitsalz zu. — ELECTROLYTIC IRON INDUSTRY (*A. P.* 1 516 326 [1924]): mit Luft umgesetzte Ferrosalze, 75—77°, 0,08—0,1 A/cm^2, unlösliche Anode, rotierende Kathode (120 Touren/Min.). — SIEMENS & HALSKE (*D. R. P.* 413 148, 416 082, 418 139, 452 621 [1923]): Anoden sauerstoffreiches überfrischtes Eisen; Abscheidung unter Einwirkung eines Magnetfeldes zur Vermeidung der Mitabscheidung von Kohle; zu gleichem Zweck Strömung des Elektrolyten von der Anode zum Boden, von da zur Kathode. — SIEMENS & HALSKE (l. c.) nehmen als Anode ein an *C* so reiches *Fe* (mindestens 3% *C*), daß die Kohle als zusammenhängender Schleier zurückbleibt; Anode mehrfach größer als Kathode, Spannung 1 *V*, Temperatur am Boden niedriger als oben. PLAUSON & TISCHSCHENKO (*D. R. P.* 252 875, 269 472 [1911]) wählen ebenfalls Ferrodoppelsalze, schwach angesäuert, 50—70°; Reinigung des Eisens durch Erhitzen im Vakuum; TISCHSCHENKO (*D. R. P.* 270 657 [1912]) erwärmt nur die Kathode; die Anode bleibt kalt, wodurch das Eingehen von *S* und *C* in den Elektrolyten vermieden wird. — *AEG* (*D. R. P.* 316 748 [1916]) stellt pulveriges *Fe* von großer Reinheit aus einer Lösung von 3% $FeCl_2$ und der dreifachen Menge NH_4Cl her, 0,1 A/cm^2, Zimmertemperatur. — SCHLÖTTER (*D. R. P.* 305 156, 309 271,

310 043 [1917]) benutzt eine Lösung von Ferroperchlorat, auch mit Zusatz von $FeCl_2$ und $HClO_4$ und erhält glattes unter starker Vergrößerung gefügelos erscheinendes *Fe*; wasserstoffarmes und kohlenstofffreies Eisen soll man aus Lösung von $FeH_2(SO_4)_2 + Na_2SO_4$ bei Siedehitze mit 0,2 A/cm^2 erhalten. Durch Zusatz von Glycerin, Glykol u. dgl. soll das *Fe* so weich werden, daß es sich mit dem Messer schneiden läßt. Im *Schw. P.* 65381 [1917] verwendet er im Kathodenraum $FeSO_4$, im Krystallwasser geschmolzen, H_2SO_4 im Anodenraum. – TSCHAEPPET (*Schw. P.* 121 383 [1926]) erwärmt die hohle Kathode und kühlt den Elektrolyten. – HARBECK (*D. R. P.* 288 660 [1914]) empfiehlt kieselfluorwasserstoffsaure Lösungen, völlig neutral, 70°; 0,25 – 0,3 *V*; Zusatz von Leitsalzen; das *Fe* wird schmiedbar, zähe und fest; bei Bewegung der Kathode oder des Elektrolyten wird es blank. – Erwähnt sei noch eine große Anzahl von Patenten von EUSTIS und seinen Mitarbeitern (z. B. *A. P.* 1 432 543/44, 1 451 333; *E. P.* 196 334 [1920]; *D. R. P.* 410 550 [1921], 437 560 [1926]; *A. P.* 1 466 793 [1922]), in denen die Verarbeitung von Erz ausgehend beschrieben wird; Ferrosalz wird mit Diaphragma elektrolysiert; die anodisch entstehende Ferrilösung dient zum Auslaugen des sulfidischen Erzes; Ferrisalze werden elektrolytisch reduziert, das entstandene Ferrosalz in anderen Bädern zu Eisen; nahe unter Siedetemperatur.

Über die technische Auswertung der vielen Vorschläge ist nur wenig an die Öffentlichkeit gedrungen. Die Schwierigkeiten liegen weniger in der Herstellung selber als in der Weiterverarbeitung, da die günstigen Eigenschaften des Elektrolyteisens dadurch teilweise leiden. HUGHES (Transact. Farad. Soc. **17**, 442 [1922]) bespricht die Zukunft des Elektrolyteisens, SCHLÖTTER (l. c.) hebt die Vorteile des $FeSO_4$ statt des Chlorides hervor, besonders den, daß man beim Sulfat Wannen und Heizschlangen aus Blei benutzen kann. BURGESS und HAMBUECHEN (*Electrochem. Ind.* **2**, 183 [1904]) berechnen die Raffinationskosten zu 4,4 Pf./*kg* bei Verwendung von $FeSO_4$. HERING (*Electrochem. met. Ind.* **4**, 433 [1906]) stellt dem Elektrolyteisen überhaupt kein gutes Horoskop, da die Bewegung der Elektrolyten unter Abschluß der Luft, die die Lösung oxydieren würde, ebenso wie die Fernhaltung des Anodenschlammes technisch schwierig ist. COWPER-COLES (ebenda **6**, 447 [1908]) beschreibt die Herstellung von Röhren auf rotierender Kathode, als Elektrolyt dient eine mit *Fe* dauernd zu sättigende Kresylschwefelsäure. Die Erfordernisse einer Fabrik für Elektrolyteisen zählt MCMAHON (*Chem. metallurg. Engin.* **26**, 639 [1922]) auf, JOHNSTON (Metal Industry **30**, 241 [1927]) liefert eine allgemeine Übersicht.

Man kann mit N. N. (L'Electrométallurgie **1929**, 317) 3 Methoden unterscheiden: Herstellung von Fertigprodukten, wie Röhren, Bleche u. s. w., auf rotierender Kathode, wozu hohe Stromdichte und viel Energie (1 *kW*-Jahr für 2000 *kg*) nötig sind; Raffination mit Eisenanoden, die etwa 10mal kleinere Stromdichte braucht und wenig Energie (1 *kW*-Jahr für 8000 *kg*), bei der aber die Fernhaltung der den Elektrolyten oxydierenden Luft schwierig ist und die großer Installationen für die Flüssigkeitsbewegung bedarf, sowie einer Nachbearbeitung des Metalles; schließlich liegen Versuche vor, das Eisen elektrolytisch aus den Erzen unmittelbar zu gewinnen, von COWPER-COLES zuerst aufgegriffen, von EUSTIS ins Große übertragen.

Die obenerwähnten Patente von EUSTIS sollen in Frankreich ausgeübt werden, PERRIN und BELCKER (*Mining and Metallurgy* **1921**, 180) berichten darüber. Das Erz wird gelöst, *Zn* und *Fe* werden elektrolytisch niedergeschlagen, das *Zn* durch Erhitzen verflüchtigt. Oder das $FeCl_2$ wird elektrolytisch mit Diaphragma zu *Fe* (kathodisch) und $FeCl_3$ (anodisch) zerlegt, letzteres schließt *FeS* zu $FeCl_2$ und *S* auf, der *S* wird zu 95% gewonnen, ferner 99%iges *Fe* mit 90% Ausbeute. Der Elektrolyt ist *konz.* $FeCl_2$-Lösung, 75°, 0,1 A/cm^2. Die magnetischen und mechanischen Eigenschaften werden beschrieben. DORNECKER (Technik u. Industrie **1922**, 41) macht Angaben über die technische Ausführung des LE-FER-Verfahrens (S. 299). MONK und TRAIL (Canad. Chemic. Min. **10**, 137 [1926]) besprechen ein Verfahren zur Gewinnung von *Fe* aus Titanerz mit Titan als Nebenprodukt. Man fällt die edleren Metalle aus der $FeCl_2$-Lösung durch *CaS*; 0,02 *g/l Cu, Ni* und *Co* und 0,002 *g/l Pb* können im Elektrolyten bleiben. Nach HUGHES (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **40**, 185 u. a. a. O. [1921]) hat sich Ferrocalciumchlorid in der Technik als Elektrolyt bewährt; man erhält bei 90 – 100° mit 0,09 – 0,12 A/cm^2 aus schwedischem Eisen als Anode gutes Eisen. Faseriges Eisen bekommt man aus bewegtem, saurem

Elektrolyten, unter Einhalten gewisser Bedingungen jedoch normales Eisen. Die Bedingungen lassen sich leicht einstellen, weil man das Auftreten der Faserstruktur schon makroskopisch erkennt.

Nach HOEPFNER und KLIE (*Ztschr. Elektrochem.* **18**, 233 [1912]) benutzt man am besten mit Vaseline bestrichene und mit Graphit bestreute *Cu*-Kathoden und ein Diaphragma; Elektrolyt enthält 300 *g* $FeSO_4$, 50 *g* $(NH_4)_2SO_4/l$; 70—80°, 0,75 *V*, 0,03 A/cm^2. Die Lösung muß schwach sauer sein, nach JOHNSON (*A. P.* 780191 [1905]) essigsauer. Im Betriebe wird die Lösung von Zeit zu Zeit mit *Fe* zementiert, um *Cu* u. s. w. zu fällen.

FULLER (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **50** [1926]) hat technisches Elektrolyteisen verschiedener Herkunft untersucht. Er fand stets *H*, teils gelöst, teils als Hydrid; durch Ausglühen wird das Metall duktil wie *Cu*. *S*, *Si* und *P* sind ziemlich konstant, etwa 0,005%, *C* schwankt gegen 0,005, je nach der Natur des verwendeten Elektrolyten, *Cu* je nach der Anodenzusammensetzung um 0,015% herum; *Mn* ist nicht vorhanden. Beschreibung der Eigenschaften des Elektrolyteisens sowie Vergleich der bekanntgewordenen Verfahren findet man bei STOUGHTON (*Iron Age* **109**, 22 [1922]).

Die Gewinnung von Elektrolyteisen nimmt seit etwa 15 Jahren an Umfang zu. Während des Krieges errichteten die LANGBEIN-PFANHAUSER-WERKE gemeinsam mit SIEMENS & HALSKE zwei Anlagen für je 200 *t* Monatsproduktion. Die Elektrolyse wurde mit Lösungen durchgeführt, welche neben 450 Tl. Eisenchlorür 500 Tl. $CaCl_2$ in 1 *l* enthielten, die Temperatur wurde knapp unter der Siedetemperatur gehalten. Die Zellen wurden aus Granitplatten zusammengesetzt und mittels eiserner Schlangen (welche im Nebenschluß zu den Kathoden lagen) durch Dampf geheizt, Kieselgurdiaphragmen dienten zur Trennung der Anoden- und Kathodenräume. Das gewonnene Elektrolyteisen soll 99,986% *Fe*, weniger als 0,008% *S*, weniger als 0,007% *P* neben analytisch kaum nachweisbaren Spuren von Kohlenstoff enthalten haben; es war hellgrau, nach dem Ausglühen äußerst weich und geschmeidig und wurde in den letzten Kriegsjahren hauptsächlich zum Ersatz der kupfernen Granatführungsringe verwendet. Nach dem Kriege wird eine der beiden Anlagen, welche in den Besitz der *I. G.* übergegangen ist, mit viel geringerer Produktion weiter betrieben (bezüglich der Patente beider Firmen s. o. S. 299). Der Energieverbrauch war hoch, er betrug etwa 3 *kWh* pro 1 *kg* Elektrolyteisen.

Während man im allgemeinen anstrebt, bei der Elektrolyse ein duktiles Produkt zu gewinnen, welches man aus dem meist erst harten, wasserstoffhaltigen Metall durch Austreibung des Wasserstoffes durch etwa 3stündige Erhitzung im Vakuum bei 950—980° erhalten kann, sucht die WESTERN ELECTRIC CO. in ihrer Anlage Halhorne (Illinois) ein möglichst sprödes Material herzustellen. Sie schlägt dazu Eisen auf Stahlblechkathoden bis zur Dicke von 5 *mm* nieder, zerschlägt das Kathodenprodukt mit Hämmern, mahlt die Bruchstücke sehr fein, mischt sie mit Schellack und etwas Zinkoxyd und preßt das Gemisch in Ringe für Pupinspulen.

Zunehmende Bedeutung scheint die Herstellung fertiger Gegenstände, vorzugsweise diejenige von Blech und nahtlosen Rohren, aus Elektrolyteisen zu erlangen. Endloses Eisenblech wird in der obenerwähnten Anlage der *I. G.* versuchsweise hergestellt. Eine Versuchsanlage der SOC. ITAL. DE MÉTALLURGIE ÉLECTROLYTIQUE in Pont St. Martin (Val d'Aosta) hat gleichfalls während einiger Zeit endloses Elektrolyteisenblech hergestellt, ohne bisher dessen betriebsmäßige Fabrikation aufzunehmen, einerseits war der Energieverbrauch (3—3,5 *kWh* pro 1 *kg Fe*) bei Verwendung eines Diaphragmas zu groß, andererseits befriedigte das Produkt hinsichtlich Hysteresis und magnetischer Permeabilität noch nicht vollkommen. Äußerst lästig ist das schnelle Rosten des Elektrolyteisenblechs, das sich zwar durch einen nachfolgenden Überzug mit Cadmium od. dgl. bekämpfen läßt, der aber die Kosten zu sehr erhöht. Über ein Verfahren BILLITERS, das gleichfalls noch im Versuchsstadium ist, s. Kapitel Kupfer.

Günstigere Ergebnisse liefert die elektrolytische Herstellung nahtloser Eisenrohre, welche von mehreren Anlagen durchgeführt wird. Die erste derartige Anlage dürfte 1912 von der Gesellschaft LE FER in den Werken der ETABLISSEMENTS BOUCHAYER ET VIALLET in Grenoble in Betrieb gebracht worden sein, welche seit 1921 2 *t* nahtloser Elektrolyteisenrohre täglich erzeugt (Elektrolyteisen BÉVÉ). Die Rohre werden in Durchmessern von 80—200 *mm* mit 0,1—7 *mm* Wandstärke auf 3—4 *m* lange rotierende Stahlwellen niedergeschlagen, durch Erhitzen weich gemacht, dann zwischen Rollen ausgewalzt, bis sich das nun fertige Rohr von der Welle abziehen läßt. In Amerika wird dieses Verfahren (BOUCHER-BOUCHAYER) von der NIAGARA ELECTROLYTIC IRON CO. in einer weit größeren Anlage (wie es heißt, 20 *t* pro Tag) ausgeübt, die erzeugten Rohre haben 120 *mm* Durchmesser, 3 *m* Länge. Der Reinheitsgrad der Produkte soll 99,95% betragen; sie dienen als Leitungsrohre für hohen Drück; 200 *mm* weite Rohre mit 2 *mm* Wandstärke z. B. für 100 *m* Wasserdruck.

Literatur: ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie, im Druck. — BILLITER, Techn. Elektrochemie Bd. **I**, 235 ff. Halle 1923. — FÖRSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig 1923. — E. MÜLLER, Das Eisen. Dresden-Leipzig 1917. — FÖRSTER, Elektrochemisches Verhalten des Eisens. Halle 1909. — HABER, Grundriß der technischen Elektrochemie. Leipzig 1898. — SMITH, Electrochemical Analysis, deutsch von STÄHLER. Leipzig 1908. — TREADWELL, Elektroanalytische Methoden. Berlin 1915. — CLASSEN-DANNEEL, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. Berlin 1927. *Danneel.*

Eisenbeizung. Das Beizen des Eisens oder Stahls bezweckt die Entfernung der Zunder(Oxyd-)haut vom Eisengrundmetall zum Zwecke seiner Vorbereitung für die Weiterverfeinerung bzw. für das Aufbringen rostschützender Überzüge metallischer oder nichtmetallischer Art. Die wichtigsten Zweige der weiterverarbeitenden Eisenindustrie, welche ihr Material der Zwischenbehandlung des Beizens unterziehen müssen, sind die folgenden: 1. Feinblechwalzwerke, bei denen die Entfernung der Walzhaut die Vorbedingung zur einwandfreien Weiterverarbeitung ist, 2. Kaltwalzwerke und 3. Drahtwerke, da für jede Kaltverformung, sei es durch Walzen oder Ziehen, eine vollkommen metallisch reine Oberfläche vorliegen muß, 4. Werkstätten zur Herstellung von metallischen und nichtmetallischen Überzügen (Verzinkereien, Verzinnereien und Verbleiereien bzw. Emaillierwerke, s. Bd. **IV**, 411, u. s. w.), da das Vorhandensein einer metallisch reinen Oberfläche auch für die Annahme einer gut haftenden Schutzdecke Vorbedingung ist.

Die zu entfernende Oxyddecke des Eisenwerkstoffes kann auf 2 Arten entstehen: *a)* durch Rosten, das zu hydratischen Eisenoxydverbindungen führt, *b)* durch die Bildung von Zunder bei der Warmbehandlung. Dieser Zunder besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Eisenoxyd, Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd, das teilweise noch in geringer Menge *Si*-, *P*- und *Mn*-Verbindungen enthalten kann. Während Rost eine schwammige Auflage auf dem Werkstoff bildet, ist der Zunder mehr oder weniger dicht, je nach der Temperatur und den Walzbedingungen, die bei der Entstehung vorlagen.

Zur Eisenbeizung werden vorwiegend die großtechnisch billigen anorganischen Säuren, Salz- und Schwefelsäure, verwendet, während Fluß- und Phosphorsäure sowie Naphthalinsulfosäuren und Oxalsäure als Mittel zum Beizen von Eisenguß oder zur Entrostung nur untergeordnete Bedeutung haben. Die Frage der Verwendung von Salz- oder Schwefelsäure muß nach den jeweiligen Bedingungen entschieden werden, wobei Preis, Frachtlage, Verwendungszweck und die unterschiedlichen Kosten für die Speicherung berücksichtigt werden müssen. Selbstverständlich sollen die Säuren, wenn irgend möglich, in technisch reiner Form angewendet werden, wobei vor allem auf die große Gefahr eines auch geringen Arsengehaltes in Hinsicht auf Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit des Eisens und der Schwierigkeit des Aufbringens metallischer Überzüge hingewiesen werden soll. Mit der Auflösung des Zunders als solchen ist infolge der Ungleichmäßigkeit der

Zunderdecke auch ein Angriff des Eisengrundmetalles verbunden, so daß sich beim Beizen der Verbrauch an Säure wie folgt gliedert:

a) die Säuremenge, die zum Abbeizen der Zunderschicht vom Eisenwerkstoff erforderlich ist: Abbeizsäure;

b) diejenige Säuremenge, die über das Abbeizen des Zunders hinaus durch Angriff auf das reingebeizte Eisen unter Wasserstoffentwicklung verbraucht wird: Angriffssäure;

c) diejenige Säuremenge, die bei Entleerung des Beizbades in ihm noch enthalten und deren Ausnutzung nicht mehr möglich ist: Endsäure.

Beizsäure und Angriffssäure zusammen stellen den Nettosäureverbrauch dar. Dieser Wert, vermehrt um die Endsäure, ergibt den Bruttosäureverbrauch. Es muß also in der Praxis angestrebt werden, den Wert der Angriffssäure und den Wert der Endsäure weitgehend herabzusetzen.

Eine Beeinflussung des Wertes der Endsäure ist nur durch betriebsorganisatorische Maßnahmen zu erreichen, während der Wert der Angriffssäure heute im wesentlichen durch Anwendung von sog. Beizzusätzen oder Sparbeizen bis auf ein praktisches Minimum verringert werden kann, worauf noch später zurückgekommen wird. Bemerkt sei noch, daß man auch durch Anwendung elektrolytischer Beizmethoden dem Angriff des Eisengrundmetalles zu begegnen versucht hat, indem das Beizgut zur Kathode bei gleichzeitiger Einschaltung einer unlöslichen Anode gemacht wird, so daß die Stromrichtung dem Lösungsdruck des Eisens entgegenwirkt. Allerdings konnten die elektrolytischen Beizmethoden, deren mechanische Ausgestaltung in vielfacher Weise versucht wurde, bisher keinerlei praktische Bedeutung erlangen, was auch in Zukunft kaum zu erwarten ist.

Die chemischen Grundlagen der Eisenbeizung. Physikalisch-chemisch betrachtet, stellt das Auflösen des Zunders durch verdünnte Säuren eine Umsetzung zwischen einer festen und einer flüssigen Phase dar. Eine Reaktion zwischen beiden Komponenten hat aber eine wenigstens partielle Ionisierung der Eisenoxyde durch Hydrolyse zur Voraussetzung. Allerdings ist die Geschwindigkeit dieser Hydratation von der Dichte und Zusammensetzung der Zunderdecke weitgehend abhängig.

Die Beizgeschwindigkeit stellt im wesentlichen eine Funktion der Säurekonzentration und der Badtemperatur dar. Was zunächst den Einfluß der Säurekonzentration anbelangt, so gibt die Anzahl der in der Volumeneinheit der betreffenden Säuren verschiedener Konzentration vorhandenen aktiven, also dissoziierten Säureteilchen einen relativen Maßstab für die zu erwartende Beizgeschwindigkeit. Als Vergleichsmaßstab für die Aktivität solcher Säurelösungen können ihre Leitfähigkeitswerte benutzt werden.

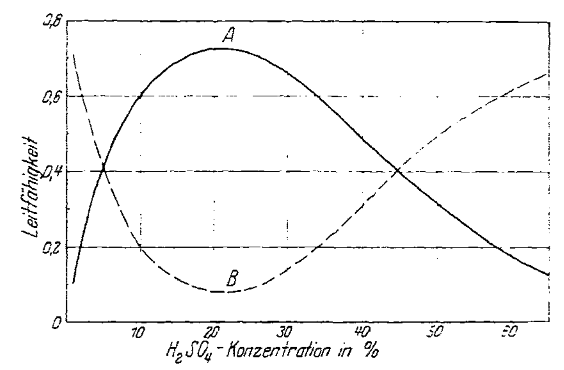


Abb. 232. Beizzeit und Leitfähigkeit von H_2SO_4 verschiedener Konzentration.

Wie der Kurvenverlauf der Abb. 232 (J. T. Robson, The Enamelist, Juli, Oktober und November 1925) erkennen läßt, liegt z. B. für Schwefelsäure das Optimum der Konzentration an aktiv wirksamen Ionen bei einer etwa 20%igen Säure. Die Beizzeit wird sich also unter konstant gehaltenen Bedingungen als proportionale Umkehrung der Kurve *A* durch Kurve *B* darstellen lassen. In ähnlicher Weise lassen sich auch für Salzsäure die Beziehungen zwischen Konzentration und Beizzeit wiedergeben.

Die durch Temperatursteigerung bewirkte Erhöhung der Beizgeschwindigkeit ist im wesentlichen als Folge einer Verringerung der Viscosität der Beizlösung

aufzufassen, wodurch die Säureteilchen eine größere Beweglichkeit erhalten und ihre Diffusionsgeschwindigkeit beträchtlich steigt, was vor allem beim Arbeiten mit ruhendem Beizgut und unbewegter Säure von größter Wichtigkeit ist. Während die Reaktionsgeschwindigkeit beim Säureangriff auf das metallische Eisen für 10° Temperatursteigerung ungefähr eine Verdoppelung erfährt (SIEVERTS und LUEG, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **126**, 199 [1923]), bewegt sich dieser Wert beim Lösevorgang des Zunders unter gleichen Bedingungen in der Größenordnung zwischen 1 und 1,5 (E. BRUNNER, *Ztschr. physikal. Chem.* **47**, 52 [1904]).

Die aus den Kurven der Abb. 232 ersichtlichen Beziehungen gelten naturgemäß nur für Umsetzungen zwischen reinen Säurelösungen und Eisenoxyden, während in der praktischen Ausführung des Beizvorganges durch Auflösen der Eisenoxyde und des metallischen Eisens Sulfat oder Chlorür gebildet wird, die ihrerseits mit wachsender Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Säure und fester Reaktionskomponente beeinflussen. Diese Beeinflussung ist jedoch graduell verschieden, je nachdem ob Sulfat oder Chlorür entsteht. Während beim Beizen mit Schwefelsäure das gebildete Sulfat die Reaktionsgeschwindigkeit in beträchtlichem Umfange herabsetzt, ist diese hemmende Wirkung beim Arbeiten mit Salzsäure geringer, weil dem verzögernden Einfluß des Eisenchlorürs die Eigenschaft dieses Salzes entgegenwirkt, den Säureangriff auf das freigelegte metallische Eisen in ganz außerordentlichem Umfange katalytisch zu beschleunigen. Diese beschleunigende Wirkung des Eisenchlorürs wird noch dadurch verstärkt, daß dieses durch Luftsauerstoff sehr leicht zur dreiwertigen Ferristufe, Eisenchlorid, oxydiert wird. Das Eisenchlorid scheint dabei als spezifischer Sauerstoffüberträger zu wirken, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit in noch nicht eindeutig aufgeklärter Weise eine weitere Erhöhung erfährt. Ähnliche Wirkungen lassen sich auch durch Zugabe sauerstoffabgebender Verbindungen hervorrufen. Außer den Salzen, die beim Beizen selbst gebildet werden, ist noch eine ganze Reihe anderer Salze auf ihren Einfluß auf den Beizvorgang, besonders hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Reaktion Säure – metallisches Eisen, untersucht worden, ebenso der beschleunigende Einfluß des Beizkorbmetalles (Bronze, Monelmetall u. s. w.) (HANSEN und LINDSEY, Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**, No. 8 [1926]; STALEY, ebenda **9**, No. 12; EISENKOLB, Arch. Eisenhüttenwesen **1**, No. 11 [1928]).

Am wichtigsten von den in ein Beizbad eingebrachten Fremdstoffen sind die Beizzusätze (Sparbeizen), die den Zweck haben, den Angriff der Säure auf das reingebeizte Eisen zu verhindern, d. h. den Wert der oben unter *b)* gekennzeichneten Angriffssäure praktisch auf ein Minimum zu verringern. Solche Beizzusätze sind bereits seit Jahrhunderten, seit Einführung der anorganischen Säuren zur Entfernung der Zunderdecke, bekannt, wenn auch anfänglich nur verschiedene Naturprodukte, wie Teer, Hefe, in teilweise bedeutenden Mengen zugesetzt wurden, die zu ausgesprochenen Verunreinigungen des Bades führen konnten. Nachdem man in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts die schützende Wirkung gewisser anorganischer Verbindungen des Arsens oder Antimons auszunutzen versucht hatte (SOREL, vgl. *Dinglers polytechn. Journ.* **112**, 121), wobei man die Schädlichkeit derartiger metallischer Deckschichten unterschätzte, bemüht man sich seit dem Kriege, zu diesem Zwecke nur noch möglichst genau definierte organische Stoffe zu verwenden, die eine bessere Schutzwirkung im Vergleich zu den oben angedeuteten Natur- und Abfallstoffen gewährleisten. Im allgemeinen lassen sich die Hauptanforderungen, die an derartige Schutzstoffe zu stellen sind, wie folgt zusammenfassen: 1. gute Schutzwirkung bei kleinster Menge des zugegebenen Schutzstoffes, 2. weitgehende Temperaturfestigkeit, auch beim Beizen in stark angesetzten Schwefelsäurebeizbädern bei Temperaturen zwischen 60 und 80°, 3. klare Löslichkeit, Geruchlosigkeit und geringe Schaumbildung. Diesen Anforderungen entspricht eine ganze Reihe auf dem Markte befindlicher Sparbeizen, von denen die am weitesten bekannten und angewendeten

etwa die folgenden sind: Die Dr. VOGELsche Sparbeize (*D. R. P.* 309 264, 346 530, 350 771) dürfte aus Abfallsäuren, herrührend von der Reinigung der Mineralöle und des Paraffins, mit Zusätzen von den Chinolinkern enthaltenden organischen Verbindungen, bestehen; Adacid der ROSTSCHUTZ G. M. B. H., Halle-Trotha, enthält leicht säurelösliche harzartige Kondensationsprodukte. Für Ferrocleanol der SKODA-WETZLER A. G., Wien, und das amerikanische Produkt Rodine sind keinerlei Angaben über die Zusammensetzung bekanntgeworden.

Über die Ursache der Schutzwirkung solcher Sparzusätze gehen die theoretischen Auffassungen auseinander, ohne daß von einer Seite bisher eine befriedigende Deutung gegeben werden konnte. Nach SIEVERTS und LUEG (s. o.) handelt es sich um eine Vergiftungserscheinung der Metalloberfläche. Nach ihren Untersuchungen nimmt die Wirkung der Sparzusätze in der Reihe „Pyridin, Chinolin, Naphthochinolin, Acridin" stetig zu; als besonders wirksam haben sich die im Rohanthracen enthaltenen basischen Substanzen (Acridin, Homologe?) erwiesen. CREUTZFELDT (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **154**, 219; *Korrosion u. Metallschutz* **4**, 107) nimmt die Bildung adhärierender Deckschichten an, wobei er den kolloiden Zustand des Schutzstoffes (Emulsionen von Bierhefe, Anthracenrückständen, schweren Teerölen, Teerdestillationsrückständen u. s. w. in *konz.* Schwefelsäure) voraussetzt, während CHAPELL, RATHELI und MCCARTHY (*Ind. engin. Chem.* **20**, 582) die Nichtangreifbarkeit des metallisch reinen Eisens auf Überspannungserscheinungen zurückführen, die durch Zugabe der obenerwähnten chemischen Stoffe hervorgerufen werden sollen. Vgl. auch H. BABLIK, *Korrosion u. Metallschutz* **4**, 179. Auf Grund vorbereitender Arbeiten von KELLER ist die Schutzwirkung in Analogie zu Passivitätserscheinungen vielleicht als Absättigung ungedeckter Valenzen der Eisenoberfläche aufzufassen, ähnlich wie TAMMANN (*Ztschr. anorgan. Chem.* **107**, 104 [1919]) den Vorgang der Passivität zu erklären sucht.

Für die Praxis ist noch zu bemerken, daß die Zusatzmenge der wichtigsten handelsmäßigen Schutzstoffe etwa 0,05 bis 0,1 *Gew.-%* zum fertigen Beizbade beträgt. Die Reduzierung des Angriffes der reinen Eisenoberfläche ist je nach Werkstoff, Säure und Temperatur auf etwa $^1/_5$ bis $^1/_{20}$ gegenüber dem Werte ohne Schutzstoffe zu schätzen. Die Ersparnismöglichkeiten stellen sich unter Berücksichtigung der Art und Organisation des Betriebes auf ungefähr 25–40% an Säure und minderverbrauchtem Eisenmaterial. Eine diesbezügliche praktische Kalkulation ist in der Zeitschrift Draht-Welt [**21**, Nr. 21] angeführt.

Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, daß ursprünglich nicht so sehr die oben gekennzeichneten Ersparnismöglichkeiten an Eisen und Säure für die Anwendung von Schutzstoffen maßgebend waren, als die Verhinderung von Qualitätsverschlechterung durch das Beizen. Diese kann dadurch entstehen, daß der beim Angriff des Eisengrundmetalles auftretende nascierende Wasserstoff in atomarer Form in das Eisen diffundiert. Diese Diffusion (vgl. GMELINs Handb. d. anorgan. Chem. 8. Aufl. Bd. Wasserstoff, 109.) kann nun entweder durch Auflockerung des Werkstoffgefüges zur sog. Beizsprödigkeit oder -brüchigkeit führen, oder es können sog. Beizblasen gebildet werden, deren Entstehung nach EDWARDS (The Journal of the Iron and Steel Institute, **1924**, 9 ff.) mit größter Wahrscheinlichkeit auf die Überführung des atomaren Wasserstoffes in die molekulare Form an Grenzflächen von Fremdeinschlüssen im Werkstoff zurückzuführen ist und durch die resultierenden, teilweise beträchtlichen Drücke (POMP, Maschinenbau **6**, 689 [1927]) das Material in Blasenform auftreibt. BARDENHEUER und THANHEISER (Mittlg. a. d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Eisenforschung, Bd. X, Lief. 17, Abhdlg. 114 [1928]) haben die Arbeit von EDWARDS nachgeprüft und den Einfluß der Vorbehandlung und Beschaffenheit des Werkstoffes auf seine Neigung zur Blasenbildung untersucht. Beide Erscheinungen sind sowohl für die Drahtverfeinerung als auch für die Feinblechindustrie sehr schädlich, da z. B. in der Weißblechindustrie bis zu 30% des Fertigfabrikates als

blasiges Ausschußmaterial mit Verlust verkauft werden müssen. Die durch Anwendung von Schutzstoffen bedingte Verringerung der Wasserstoffentwicklung bedeutet natürlich auch eine Abnahme der durch Wasserstoffdiffusion hervorgerufenen Materialfehler, so daß zweifellos diese zu einem großen Teil dadurch behoben werden können.

Grundsätzliches zur Einrichtung und zum Betriebe einer Beizerei.

Beizereien sollten stets in luftige helle Räume gelegt werden, die eine gute Entwässerung und Entlüftung gewährleisten, und die außerdem einen zweckmäßigen Zu- und Abtransport des Werkstoffes ermöglichen. Je nach Art des Werkstoffes und nach Größe der Durchsatzleistung muß ev. eine mechanische Transportvorrichtung vorgesehen werden, wobei darauf hingewiesen sei, daß in jedem Falle sehr sorgfältige Zeitstudien über die zweckmäßigste Ausführung der Arbeitsvorgänge anzustellen sind. Die erforderlichen Beizkästen, deren Zahl eher etwas reichlich zu wählen ist, werden entweder in Holz mit Bleiauskleidung oder in gehauenem Naturstein bzw. Steinplatten oder schließlich in säurefestem Mauerwerk ausgeführt, wobei für ihre Größe und Form die speziellen Betriebsbedingungen und praktischen Erfahrungen maßgebend sind. Auch die Frage, ob Untenentleerung oder Ausbringen der ausgebrauchten Beizlauge durch Heber, Pumpen oder Ejektoren vorzuziehen ist, muß je nach Lage der örtlichen Verhältnisse entschieden werden. Salzsäure kann nur in größeren Betrieben in besonderen Säurespeichern aus großen Tongefäßen oder auch aus Spezialzement gelagert werden; dagegen ist die Lagerung von Schwefelsäure auch in kleinen Betrieben durch Aufstellung eiserner Behälter leicht möglich. Die Zuführung der Säure zur Verbrauchsstelle erfolgt bei Salzsäure zweckmäßig durch Steinzeugröhren, bei Schwefelsäure durch Eisen- oder Bleirohrleitungen, jedoch kann dringend die Zwischenschaltung eines einfachen Meßgefäßes empfohlen werden, um den Verbrauch an Säure genau zu kontrollieren. Auf jeden Fall dürfte sich sowohl bei Beizung von Blech, Draht- und Rohrmaterial als auch für Geschirr und Gußeisen die Anwendung von Beizkörben oder -gestellen empfehlen, die entweder aus säurefester Bronze, Eisen oder bei leichter Ladung aus Holz konstruiert werden können, und die ein einfaches und schnelles Ein- und Ausbringen des Beizgutes gestatten. Speziell für die Beizung von Feinblech, Bandeisen und Rohren finden sog. Beizmaschinen Verwendung, die entweder das Beizgut in der Säure mehr oder weniger ruckweise schaukelnd auf und ab bewegen, oder bei ruhendem Beizgut die Beizflüssigkeit durch Anordnung eines raumverdrängenden Plungers heben und senken. Über die verschiedenen Systeme derartiger Beizmaschinen, speziell für Feinblech, vgl. KRÄMER, *Stahl u. Eisen*, **1928**, 1570 ff.

Die praktischen Beizzeiten schwanken bei den verschiedenen Werkstoffarten beträchtlich, sie betragen z. B. bei der Drahtbeizung trotz Anwendung eines etwa 40—50° warmen Schwefelsäurebades im Mittel zwischen 1 und 2^h. Da diese Beizzeiten in der Bandeisen- und Feinblechindustrie nicht genügen, ist man durch Temperatursteigerung und Anwendung von Beizmaschinen bemüht, die Beizdauer pro Charge wesentlich zu reduzieren; sie beträgt beim Beizen von Feinblech im Durchschnitt etwa 5—10′.

Für die Beizung von Geschirr und zu verzinkendem Material hat sich die Anwendung der schneller und auch bei normaler Temperatur sauber arbeitenden Salzsäure allgemein eingebürgert. Man wendet diese Säure speziell in der Weißblechindustrie auch bei erhöhter Temperatur an und erzielt mit ihr eine noch kürzere Beizzeit als mit Schwefelsäure (s. o.).

An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, daß dem Beizen eine entsprechende Nachbehandlung zu folgen hat. Bei Walzdraht wird nach Abspritzen mit Druckwasser durch Eintauchen in ein kochendheißes Kalkmilchbad die anhaftende Säure vollkommen neutralisiert und gleichzeitig ein für das folgende Ziehen vorteilhafter schmieriger Überzug erzeugt. Feinblech und Bandeisen sind nur sorgfältig zu spülen, und lediglich Bandeisen bedarf nachträglich noch einer Behandlung mit heißer verdünnter Kalkmilch, um auch hier die letzten Säurespuren restlos abzustumpfen.

Die in den Beizereien entstehende Beizendlauge bildet oft eine große Belästigung durch die Verunreinigung der Flußläufe oder Kanalisationen, an welche die betreffenden Werke angeschlossen sind, weshalb gerade in dieser Beziehung von der Gewerbeinspektion scharfe Bedingungen gestellt werden. Eine Neutralisation bzw. eine Verringerung des Eisensalzgehaltes ist deshalb meistens unbedingt erforderlich. Die Neutralisation wird in besonderen Klärkästen mit Kalk oder auch mit Eisenabfällen vorgenommen, während die Verringerung des Salzgehaltes größere Schwierigkeiten bereitet. Man hat früher versucht, nach weitester Ausnutzung der eingesetzten Säure durch einfaches Abkühlen der vornehmlich anfallenden

Schwefelsäureablauge einen großen Teil des Eisenvitriols auszukrystallisieren. Um das Ausbringen an Vitriol noch zu steigern, wird entweder die Ablauge oder auch die nach der Krystallisation verbleibende Mutterlauge eingedampft, jedoch wird auch dieses Verfahren infolge des nicht immer verfügbaren billigen Abdampfes und angesichts des niedrigen Vitriolpreises relativ wenig angewendet. CHARPY, *F. P.* 395 917 [1908], hat schon vor etwa 20 Jahren ein grundsätzlich anders arbeitendes Vitriolgewinnungsverfahren ausgebildet, indem er die Tatsache ausnutzte, daß bei Steigerung des Säuregehaltes der Ablauge durch Zugabe frischer Säurequantitäten während oder nach dem Beizprozeß eine Verringerung der Löslichkeit des im Bade enthaltenen Vitriols eintritt, wodurch, wenn man gleichzeitig noch die Abkühlung des Bades auf normale Temperatur ausnutzt, das Ausbringen an Vitriol sich relativ einfach gestaltet und die verbleibende, an Säure höherprozentige Mutterlauge dann ohne weiteres in kontinuierlicher Weise dem Beizkasten neuerdings als Beizsäure zugeführt werden kann. Dieses Verfahren, bei dem also praktisch keine Beizlauge fortzuleiten ist, stellt zweifellos für große Betriebe die beste Lösung des Abwasserproblems dar und hat sich auch in der Praxis sehr gut bewährt. Hingewiesen sei auch auf das *D. R. P.* 431 581 von G. AGDE, wonach die Frischsäure vor der Krystallisation der Beizendlauge zugegeben wird. In dieser Form wurde allerdings das Verfahren schon seit 1911 von CHARPY in verschiedenen französischen Werken durchgeführt. Die im *Zus. P. D. R. P.* 458 191 von AGDE vorgeschlagene Abkühlung der Beizlauge auf 1° dürfte für die Eisenvitriolgewinnung infolge ihrer Kostspieligkeit nicht in Frage kommen. Auch die salzsauren Abfallaugen werden zur Herstellung von Bariumchlorid aus Bariumcarbonat technisch verwertet, wobei gleichzeitig Eisenrot anfällt.

Eine umfassende Bibliographie über das Beizen von Eisen und Stahl findet sich in: „Forging, Stamping, Heat Treating" **1924**, Juli, August, September. *A. Keller und K. A. Bohacek.*

Eisenbronze. Ein Zusatz von Eisen zur wirklichen Bronze, d. h. Zinn-Kupfer-Legierungen, kommt praktisch nicht in Frage. Dagegen übt der Eisenzusatz in Sondermessingsorten (s. d.) einen guten Einfluß aus; diese werden (unzweckmäßigerweise) auch als Eisenbronzen bezeichnet. *E. H. Schulz.*

Eisenfarben. Zu den gelben Eisenfarben gehören Ocker (*Ztschr. angew. Chem.* **1914**, II, 63) und Terra di Siena (s. Erdfarben); Sideringelb s. Chromfarben (Bd. **III**, 392). Rote Eisenfarben kommen zum Teil fertig gebildet in der Natur vor, wie z. B. roter Bolus (s. Erdfarben) oder werden durch entsprechende Bearbeitung natürlich vorkommender Eisenerze gewonnen, wie z. B. Eisenmennige, Englischrot, Caput mortuum (s. Eisenverbindungen). Über Eisenoxyd als Farbstoff s. *Chem. Ztrlbl.* **1922**, II, 207 und **1924**, II, 2291. Über schwarze Eisenfarben s. HUTIN (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 378) und EBLE (*D. R. P.* 389 992, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 1872). Ferner beschreiben WACHWITZ (*Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 240) und MONNET (*Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 2352) Eisenfarben. Eisenglanz als Farbstoff benutzt KRUPP (*D. R. P.* 367 494, *Chem. Ztrlbl.* **1923**, II, 633). Blaue Eisenfarben, wie z. B. Berlinerblau, Eisenblau, Pariserblau, Stahlblau sowie die minderwertigen Berlinerblausorten, wie Erlangerblau, Fingerhutblau, Hamburgerblau, Neublau, werden künstlich erzeugt (s. Cyanverbindungen, Bd. **III**, 494). Sie dienen vielfach zur Herstellung grüner Mischfarben, z. B. der Zinkgrüne (s. Bd. **III**, 397). *F. Wirth.*

Eisenlegierungen (Ferrolegierungen) sind im Sinne der nachfolgenden Ausführungen Hilfslegierungen, die man flüssigem Eisen zur Desoxydation bzw. Entkohlung oder behufs Gewinnung von Spezialstählen zusetzt.

In diesem Abschnitt werden also ausschließlich die technisch wichtigen, an Legierungsmetall reichen Eisenlegierungen, wie Ferrochrom, Ferromangan, Ferromolybdän u. s. w., beschrieben; die Stahlsorten dagegen, die reich an Eisen sind und nur wenige Prozente *Cr*, *Mo*, *Ni* u. s. w. enthalten und die streng genommen natürlich

auch Eisenlegierungen darstellen, sind unter Eisen, Bd. IV, 137, abgehandelt, wo sich auch die Zustandsdiagramme der Eisenlegierungen vorfinden.

Die Ferrolegierungen stellt man durch Reduktion der gemischten Erze oder aus Eisen und den betreffenden Erzen her, die Edelstähle meist durch Verschmelzen von vorher gereinigtem Eisen mit den betreffenden Legierungen. Die Reduktion der Erze geschieht im Hochofen, wenn das Produkt leicht schmelzbar ist, wie Ferromangan und niedrigprozentige Legierungen anderer Metalle, Ferrosilicium, Ferronickel u. s. w., die zudem nicht schwer reduzierbar sein dürfen. Meist geschieht es im elektrischen Ofen oder metallothermisch durch Reduktion mit metallischem Aluminium oder Silicium oder Ferrosilicium, auch wohl im MARTIN-Ofen über einem Bade aus Eisen.

Die Edelstähle stellt man am besten her, indem man das Eisen durch Verblasen und Zusatz der Hilfslegierungen reinigt und nun die ihrer Zusammensetzung nach genau bekannten Ferrolegierungen oder die reinen Metalle hinzugibt; das Verblasen und Reinigen geschieht, wie bekannt, im MARTIN-Ofen, der BESSEMER-Birne, dem elektrischen Ofen. Die Erzeugung der Edelstähle unmittelbar aus Erzen hat ihre Schwierigkeiten wegen der Notwendigkeit, die Zusätze genau zu dosieren, was bei den besten Stählen unbedingt erforderlich ist.

Für die Zusammensetzung der Ferrolegierungen stellt der Käufer, in diesem Falle der Stahlfabrikant, oft recht strenge Bedingungen, besonders für den Gehalt an *C*, *P*, *S*, *Si*; in bezug auf das Metall, auf das es ankommt, *W*, *Cr*, *V* u. s. w., ist der Gehalt nur insofern beschränkt, abgesehen von den Transportkosten, als die Ferrolegierungen sich schnell und leicht mit dem Eisen legieren müssen, was z. B. hochprozentige, ebenso wie zu leichte oder lunkerige Legierungen, die auf dem Eisenbad schwimmen würden, nicht tun.

Eine Zusammenstellung der Anforderungen, die der Handel in Amerika an die Ferrolegierungen stellt, findet man unter anderem bei HÄNIG (*Elektrochem. Ztschr.* **20** 99 [1913]): Im Ferroaluminium ist der Minimalgehalt 10% *Al*, die sog. ***SAM***-Legierung enthält *Fe*, *Si*, *Al* und *Mn*. Ferrochrom enthält meist 60–70% *Cr*, Manganeisen im allgemeinen über 40% *Mn*, die Marke „Ferromangan" 80%. Ferromolybdän hat keine Vorschriften, der Preis richtet sich nach dem *Mo*-Gehalt. Das für Nickelstahl bestimmte *Ni* verlangt 99%ige Reinheit garantiert, Ferrotitan hat 10–12% *Ti* u. s. w. Die Zahlen findet man im folgenden bei den einzelnen Metallegierungen.

Die im obigen definierten Verfahren greifen in den Vorschlägen der Patente, aber auch in der Praxis vielfach in- und übereinander. Welches man mit Vorteil anzuwenden hat, hängt von der Natur des erstrebten Produktes und von der Fabrikationslage, nicht selten von der Voreingenommenheit der Fabrikbeamten und der jeweiligen Erfinder ab.

Ferroaluminium wurde zuerst von COWLES durch Verschmelzen von Eisen mit Tonerde und Kohle im elektrischen Ofen hergestellt; späterhin wurde an Stelle von Tonerde Bauxit benutzt. Das auf diese Weise hergestellte Ferroaluminium enthält aber *Si*. Über seine Gewinnung vgl. *D. R. P.* 308 542, 327 055 [1918] der RHEINISCHEN ELEKTROWERKE. Man kann Ferroaluminium natürlich auch durch Lösen von Aluminium in geschmolzenem Eisen herstellen. Die gebräuchliche Legierung enthält 10% *Al*, sie wird aber nur noch in sehr beschränktem Umfange zur Desoxydation des gefrischten Stahles benutzt und ist durch das reine Aluminium fast völlig verdrängt. Hingewiesen sei auf das Alitieren von Eisen und Stahl (Bd. **I**, 259; Bd. **IV**, 149, 291) mittels Aluminiums, wodurch sie hitzebeständig werden, was nach den Untersuchungen von TAMMANN und SOLTER (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **121**, 257 [1923]) auf Bildung einer schützenden Oxydhaut zurückzuführen ist.

Ferrobor wird wohl am zweckmäßigsten entweder aluminothermisch (Bd. **I**, 324) oder nach den Angaben von PARRAVANA und MAZETTI (Atti I. Congr. naz. Chem. pure et appl. **1923**, 258) hergestellt. Darnach wird in geschmolzenes 50%iges

Fe-Si bei 1450° eine Mischung von B_2O_3 und *CaO* eingetragen. Das Produkt enthält 19% *B*. Man kann auch aus Colemanit (Calciumborat) und *Fe-Si* mit Hilfe von Wasserglas Kugeln formen und diese im elektrischen Ofen auf 2000° erhitzen.

Im *D.R.P.* 126 492 [1900] beschreibt BAKU die Herstellung von *FeB*, Fe_2B_3 und FeB_2 durch Erhitzen von Calciumborat mit *C* und *Fe* im elektrischen Ofen. Die Herstellung nach MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **119**, 1172 [1894]; **120**, 130 [1925]; *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **13**, 956 [1895]) beruht auf der Einführung des *B* in geschmolzenes Eisen, aus dem es den Kohlenstoff austreibt; so erhielt MOISSAN aus 2,5 *g B* und 10 *g* Roheisen mit 3,2% *C* eine Legierung von 0,27% *C*. Weitere Herstellungsmethoden sind: GENERAL ELECTRIC Co. (*A. P.* 1 562 042 [1919]); Briketts aus *Al*-Pulver, B_2O_3, *Fe* und Wasserglas durch Gebläseflamme gezündet, liefern eine Legierung mit 17% *B*, ev. Zusatz von *W, Cr, V, Mn, Si, Ni, Mo, Zr; Ba* kann einen Teil dieser Metalle ersetzen und erniedrigt den *Schmelzp.* der Legierungen. WALTER (*D.R.P.* 340 185 [1918]) zieht es vor, das *B* nicht als Metall oder hochprozentiges Ferrobor dem Stahl zuzusetzen, sondern als Verbindung, Natrium- oder Calciumborat, auch als Komplexverbindungen mit den Säuren der Metalle *W, Mo, V* u. s. w.

Verwendung. Die folgenden Angaben sind nur als Vorschläge zu betrachten, da Ferrobor bis heute keine nennenswerte technische Verwendung in der Stahlindustrie gefunden hat.

GUILLET (*Compt. rend. Acad. Sciences* **144**, 1049 [1907]) und HANNESEN (*Ztschr. anorgan. Chem.* **89**, 257 [1914]) stellten die Zustandsdiagramme von *B* bis *Fe* auf. Es genügen nach WALTER (*D. R. P.* 353 623 [1918]) schon 0,001% *B*, um das Eisen zu härten, fester zu machen und ihm ein feineres Gefüge zu erteilen. Bis zu 11% *B* bleibt es nach TROOST und HAUTEFEUILLE (*Compt. rend. Acad. Sciences* 81, 1263 [1875]) hämmerbar, darüber hinaus wird es spröde. Dabei scheint der *C*-Gehalt einen wesentlichen Einfluß zu haben, wie FREITAG und JENGE (Mitteil. d. Dortmunder Versuchs-Anst. **1922**, 9) an Stählen mit 0–9% *B* und 0,3, 0,5, 0,6 und 0,9% *C* feststellten. Die Erhöhung der Härte erkennt man bei 0,1% *B* und 0,3% *C* deutlich, sehr stark wird sie bei 0,8% *B*, wo aber die Schmiedbarkeit aufhört; ist mehr *C* vorhanden, so tritt die Härteerhöhung erst bei 0,5% *B* ein; auch die Bruchfestigkeit wird durch *B* erhöht, nach GENERAL ELECTRIC Co. (*A. P.* 1 562 043 [1922]) auch die Zugfestigkeit, die durch Schmieden bei Rotglut noch weiter um 50% steigt. Nach WARREN (*Chem. News* **68**, 200 [1893]; **75**, 91 [1897]) hat das Boreisen von 4–5% *B* den Bruch des Mangans, den *Schmelzp.* des Gußeisens und ritzt Glas. Daß es in dieser Konzentration dem *Fe* Säurefestigkeit erteilt, scheint nach MATIGNON (*Compt. rend. Acad. Sciences* **166**, 815 [1918]) ein Irrtum zu sein. Nach HOFFMANN (*Chemische Ind.* **38**, 338 [1915]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **66**, 301 [1910]) wird Eisen erst bei 24% *B* säurefest. DU JASSONNEIX (*Compt. rend. Acad. Sciences* **145**, 121 [1907]) dagegen fand, daß Fe_2B (9% *B*) sich in trockener Luft erst bei Rotglut oxydiert, sich in kalter, verdünnter oder *konz.* H_2SO_4 und *HCl* nicht löst, wohl aber in HNO_3; FeB_2 (28% *B*) ritzt Quarz, löst sich auch in heißer *HCl* nicht. Nach PARRAVANA und MAZZETTI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **31**, II, 424 [1922]) bedeckt sich Eisen bei 900° in einer Atmosphäre von $BCl_3 + H_2$ mit einer sehr harten Borlegierung. Erwähnt sei noch, daß sich eine Legierung von *C*-freiem Eisen oder Nickel mit Bor zur Herstellung von Heizwiderständen eignen soll.

Ferrocer (Cereisen). Über Herstellung und Verwendung s. Bd. **III**, 175. Erwähnt sei hier nur noch, daß es nach HIRSCH (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **37**, 359 [1920]) auch als Desoxydationsmittel für Stahl gebraucht werden kann; schon 0,5% *Ce* wirkt bei Gußeisen verbessernd auf die mechanischen Eigenschaften, wiewohl es nicht im Eisen verbleibt.

Ferrochrom. Als Ausgangsmaterial für die Erschmelzung von Ferrochrom dient fast ausschließlich der Chromeisenstein (Bd. **III**, 380). Er entspricht in reinem Zustande der Formel $Cr_2O_3 \cdot FeO$; doch ist das *FeO* zum Teil durch *CrO, MnO, MgO* ersetzt, das Cr_2O_3 durch Fe_2O_3, so daß das Verhältnis *Fe* : *Cr* ebenso wie die sonstige Zusammensetzung des Erzes sehr wechselt. Deshalb sind bei der Herstellung von Ferrochrom (*Fe-Cr*) bestimmten Chromgehaltes die Zuschläge dem analytischen Befunde anzupassen, oft auch die Arbeitsweise. Die Zusammensetzung der brauchbaren Erze wechselt zwischen 33–56% Cr_2O_3, 10–20% *FeO*, 10–30% Al_2O_3, 3–20% *MgO*, bis 13% *CaO* und bis 10% SiO_2. Für die Elektrometallurgie soll man arme Erze vermeiden.

Die seit Mitte des vorigen Jahrhunderts entwickelte Herstellung von *Fe-Cr* im Tiegel- und später im Hochofen, die bis zu 65%igem *Fe-Cr*, jedoch mit *C* (bis 12%), führte, wird heute wohl noch selten betrieben, wiewohl es MONNARTZ (*Metallurgie* **5**, 160 [1909]) durch Anwendung von sauerstoffangereicherter Gebläseluft gelang, 60%iges Metall mit etwa 6% *C* zu erhalten. Die aluminothermische Herstellung (s. Bd. **I**, 322) ist durch die Patente von GOLDSCHMIDT (*D. R. P.* 363 273 [1919], 283 636 [1912]; *F. P.* 358 071 [1905], 453 205 [1913]; *Zus. P.* 17597 [1913], *E. P.* 152 990

[1920]; *Schw. P.* 90992 [1920] u. a.) so gut geschützt, daß später wenig neue Patente hinzugekommen sind; erwähnt seien die Patente von TURNER (*F. P.* 498 220 [1917]; Zugabe von Alkalichromat oder Bichromat, und *D. R. P.* 382 500 [1920], 392 673 [1920]; Zugabe von soviel *C*, z. B. als *C*-reiches *Fe-Cr*, daß der *C* für die Herstellung des Stahles aus reinem Eisen ausreicht). GOLDSCHMIDT empfiehlt Zusatz von Cr_2O_3 zum Chromit, Vorwärmung der aluminothermischen Mischung auf Rotglut, Zusätze der Oxyde von *Co, Ni, W, Mo, V* u. s. w. Im übrigen ist das aluminothermische Verfahren dem elektrothermischen nur vorzuziehen, wenn es sich um *C*-freies oder besonders *Cr*-reiches Metall handelt, das dann aber stets *Al* enthält.

Die elektrothermische Herstellung des Ferrochroms geschieht in Einelektrodenöfen (z. B. Form SIEMENS) oder in Öfen mit 2 Elektroden (System HÉROULT), in Amerika und Frankreich neuerdings auch im Dreiphasenofen. Als Reduktionsmittel dient Kohle oder Silicium oder Ferrosilicium; auch *SiC* (BECKET, *A. P.* 906 854) und CaC_2 sind vorgeschlagen worden (THE EMPIRE ALLOY STEEL CORPOR. LTD., *F. P.* 523 719 [1920]). Die einfache Verschmelzung gibt stets kohlereiches *Fe-Cr* („Ferrochrome carburé"), das je nach der Arbeitsweise 8—2% *C* enthält und durch Raffination auf $<2\%$ *C* („Ferrochrome affiné") oder schließlich auf $<0{,}15\%$ („chrome suraffiné") gebracht wird. Ist Silicium das Reduktionsmittel, so nimmt das Metall weniger *C* auf, aber dafür einige Prozente *Si*. Ist das Erz darnach zusammengesetzt, d. h. gibt es eine Schlacke von 35—40% Al_2O_3 und $>20\%$ SiO_2, so kann man ohne Zuschläge arbeiten und erhält ein Metall von 5—6% *C*, sonst gibt man Zuschläge; *CaO* erhöht die *Cr*-Ausbeute, gibt aber *C*-reicheres Produkt, desgleichen CaF_2; SiO_2 gibt kleinere Ausbeuten, aber erniedrigt den Gehalt an *C* und *S* im Produkt.

Der Chromgehalt des Produktes hängt von der Zusammensetzung des Erzes ab; da *Fe-Cr* mit $<60\%$ *Cr* schwer verkäuflich ist, werden reichere Erze vorgezogen; durch fraktionierende Reduktion (Entfernung eines Teiles des *Fe*, das sich leichter abscheidet als *Cr*) oder durch Zugabe von Cr_2O_3 ohne *Fe* kann man nachhelfen. Ausbeute und *C*-Gehalt des Produktes sind gleichlaufend, z. B. bei 65%igem *Fe-Cr*:

	Chromit : *C* in der Charge	Ausbeute an *Cr*	*kWh* pro *kg Fe-Cr*	*Cr* in der Schlacke
Fe-Cr mit 6—8% *C*	3,5 : 1	90—99%	7,7	4—6 %
Fe-Cr „ 4—6% *C*	4,5 : 1	65—75%	7,7	10—17%

Es ist deshalb im allgemeinen vorzuziehen, zunächst *C*-reiches *Fe-Cr* herzustellen bis zu 10% *C*, die Schlacke, die fast kein *Cr* mehr enthält, zu verwerfen, darauf zu raffinieren (s. w. u.) und die dabei anfallende Schlacke wieder in den Carburébetrieb zurückzugeben, ebenso wie solche Schlacken, die anfallen, wenn man gleich auf die mittelcarburierten Legierungen (etwa 4% *C*) hinarbeitet. In letztem Falle macht man den Kohlezuschlag geringer und arbeitet in einem Ofen, der, wie alle, mit alter Schlacke ausgekleidet ist, aber einen Boden hat, der keine Kohle abgibt, (Ofen von KELLER, GIROD, CHAPLET), am einfachsten aber in einem Ofen mit einem Rest von *Fe-Cr*, besser noch von fast reinem *Cr* am Boden, oder in Öfen mit 2 oder 3 Elektroden, ohne daß deren Boden Elektrode ist (Ofen HÉROULT). Folgende Tabelle gibt ein Bild der Fabrikationsarten.

	Beschickung					C im Produkt	*kWh* pro *t*	Ausbeute an *Cr*
	Chromit	Kohle	Kalk	Spat	Quarz			
Einelektrodenofen	1000	255	40	20	—	6—9%	7 500	94%
Kohlenboden	1000	220	40	20	—	4—6%	10 000	—
	1000	275	40	20	50	5—6%	7 500	74%
Fe-Cr-Boden	1000	200	40	20	—	1—3%	15 000	—
HÉROULT-Ofen	1000	150	50	50 Bauxit		$<2\%$	13 700	—
	1000	100	100	50 „		$<1\%$	28 000	—

Selbstverständlich hat auch die Natur der Schlacke einen wesentlichen Einfluß. Der Herstellungspreis für das Carburé läßt sich aus folgendem ungefähr berechnen·

7500 *kWh*, 2 *t* Erz, 700 *kg* Koks, 300 *kg* Kalk, 60 *kg* Elektroden, dazu 7—10% des bis hierher ausgerechneten Preises für Löhne und 10—15% für Unterhalt und allgemeine Unkosten.

Es ist eine Anzahl von Methoden patentiert worden, die Besonderheiten aufweisen und von denen einige genannt seien. GIN (*D. R. P.* 175886), Zusatz von Kieselsäure. ASCHERMANN (*D. R. P.* 94405) verschmilzt Chromoxyd mit Schwefeleisen, SO_2 geht fort. BALLANTINE (*E. P.* 159568 [1919], 179992 [1921], 192150 [1921]; *F. P.* 545972 [1921]; *A. P.* 1430378 [1918]) reduziert mit CaC_2 oder $CaSi_2$, Elektroden sind *Fe-Cr* oder Kohle, im letzteren Falle unter Zwischenschaltung einer kohlenarmen Schlacke. BENNET (*A. P.* 1458568 [1922]) schlägt gleichzeitige Lichtbogen- und Widerstandserhitzung vor. BASSET will sein Erz mit *C* so hoch erhitzen, daß nur *CO* und kein CO_2 entsteht (*Schw. P.* 93618, 94978/80 [1920]). ECKERT (*D. R. P.* 127864 [1900]) verschmilzt Chromeisenstein im MARTIN-Ofen (Futter aus Graphit, Koks, Ton) mit Holzkohle, Quarz, Kalk, Glas und Ton; 30—40%iges *Fe-Cr*. SKELLEY und SMITH und CONTINUOUS REACT. CO. (*E. P.* 184844 [1921]; *A. P.* 1437273 [1922]) wählt *Si*- oder *Fe-Si* als Reduktionsmittel unter Zusatz von Oxydationsmitteln (Nitrate, Chlorate). TURNER schmilzt Eisen unter dünnflüssiger Schlacke, der *Al* und Chromerz zugegeben werden (*E. P.* 192741 [1921]). Die Reduktion mit *Fe-Si* stammt anscheinend von PRICE (*A. P.* 825348). STAHLWERKE RICH. LINDENBERG A. G. (*D. R. P.* 302675 [1916]) schmelzen *Fe-Si* im elektrischen Ofen ein unter reduzierender Atmosphäre und bedecken es mit $Cr_2O_3 + CaO$. SAKLATWALLA (*F. P.* 561881 [1923]) schmilzt Eisen ein, setzt *Si* als *Fe-Si* oder *Cr-Si* zu, darauf Chromit und Kalk. Aus einem wertvollen Bericht von KEENY (*Engin-Mining Journ.* **106**, 405 [1918]) sei erwähnt, daß man in Colorado aus einheimischem, 40%igem Chromit im Dreiphasenofen mit Koks und *CaO*, CaF_2 oder SiO_2 ein *Fe-Cr* von 60—65% *Cr* und 4,5—8% *C* (am verkäuflichsten ist das zu 6%) herstellt. Der Ofen liefert 3 *t*/Tag, hat Absticheöffnungen für Metall und Schlacke. Ausbeuten 90—95% bei 8% *C*, 70—80% bei 6% *C*. In der Schlacke bleiben 5,2 bzw. 13% *Cr*, also sehr viel.

Die Raffination des *Fe-Cr*, d. h. die Entfernung von *C* und ev. *Si*, ist weniger einfach als die Herstellung des Carburé, die Arbeitsweise wird von den Fabriken geheimgehalten. Man arbeitet wohl meist in einem tiefen, aus feuerfesten Steinen gebauten, mit Chromschlacke ausgefütterten Ofen, dessen Boden aus einem Block von *Fe-Cr* besteht, mit Graphitelektroden oder besser noch mit Elektroden aus *Fe-Cr*, und schmilzt das *C*-haltige Metall unter einer Schlackendecke mit Zusatz von Chromerz und Kalk oder Cr_2O_3, unter Umständen mehrere Male. Ganz Herr ist man nicht über den Ausfall der Raffination; die Abstiche haben stets verschiedenen *C*-Gehalt und werden nach Aussehen oder Analyse getrennt in die Sorten: $<0,5\%$ *C*, $<0,75\%$, $<1\%$, $<1,5\%$ und $<2\%$ *C*, mit denen man verschiedene Preise erzielt. Eine andere mehr und mehr aufkommende Methode der Raffination, zuerst 1908 von PRICE vorgeschlagen, besteht in der Verarbeitung des Produktes in der BESSEMER-Birne durch Lufteinblasen zur Verbrennung von *C* und *Si*, wobei die Schwierigkeit darin liegt, daß die Oxydation des *Cr* vermieden werden muß. In der letzten Zeit ist für die Raffination des Ferrochroms, sei es mit Oxyden, sei es mit Luft, der Hochfrequenz-Induktionsofen in den Vordergrund getreten.

So hat die FRIEDR. KRUPP A. G. (*D. R. P.* 301343, 303256 [1916], 312302 [1918]; *Schw. P.* 86411; *Holl. P.* 6449 [1919]; *F. P.* 521888; *E. P.* 148456 [1920]) vorgeschlagen, *Fe-Cr* mit 8—9% *C* im Konverter mit saurem Futter und basischen Zuschlägen zur Bindung des *Si* zu verblasen, wobei H_2 eingeleitet wird, um die Temperatur niedrig zu halten und so das *Cr* zu schützen; s. Bestätigung bei JORDAN (*Chem. metallurg. Engin.* **27**, 1071 [1922]). U. S. FERRO-ALLOYS CO. (*A. P.* 1482585 [1922]) fügt dem *C*-reichen *Fe-Cr Si*- oder *Ti*-Erz zu und verbläst unter Zusatz von *CaO*; *Si* und *Ti* gehen in die Schlacke, *C* wird fast völlig verbrannt. STIMSON (*Schw. P.* 103696 [1922]), der sein *Fe-Cr* durch Reduktion der Erze mit Siliciden der Leichtmetalle (*Ca*, *Mg* u. s. w.) im elektrischen Ofen bei 1200° herstellt, verbläst es in der BESSEMER-Birne (Chromerzfutter) mit überhitztem Wasserdampf, der das *Si* herausnimmt. In den *Schw. P.* 107030, 107033, *F. P.* 565353 [1923] wird mit so viel *Si* oder *Fe-Si* reduziert, daß 5% *Si* im Metall bleiben; das Metall wird dann wie oben weiterverarbeitet. SALTRICK (*E. P.* 197987 [1921]) verbläst mit H_2 enthaltendem, vorgewärmtem Gas, Generatorgas, Wassergas, Hochofengas u. s. w.; das Rohmetall ist mit CaC_2 und *Si* reduziert (*E. P.* 198052 und 202336 [1922]) oder mit *Al-Si* (*E. P.* 203357 [1922]); Flußmittel Al_2O_3, *CaO*; Ofenfutter der Birne *C*-frei; der Gebläseluft werden ev. feste Oxydationsstoffe zugesetzt. Nach WILD (*E. P.* 198823; *Ö. P.* 100997 [1922]; *F. P.* 561680 [1923], der mit unzureichenden Mengen von *Si* (als *Fe-Si*) in Gegenwart von *CaO* und unter Zusatz von *Fe-Mn*, *Si-Mn* oder *Al* reduziert) schützt das *Mn* das *Cr* vor der Oxydation. FERRON (*F. P.* 554890 [1922]) stellt *Fe-Cr* mit $< 0,5$ *C*, $< 0,1$ *P* und 0,2—0,3 *Si* aus Roh-*Fe-Cr* her in einem Konverter, der Widerstandserhitzung zuläßt, und nimmt unten saures, oben basisches Futter, mit denen das Metall durch Kippen der Birne abwechselnd in Berührung gebracht wird; er gibt $Cr + CaO$ oder $CaCrO_4$ zu, ferner eine *Fe-Si-Mn*-Legierung zum Entoxydieren.

Weitere Raffinationsvorschläge sind: AMPÈRE-GES. M. B. H. (*E. P.* 147458 [1920]): 1000 *kg Fe-Cr* mit 8—10% *C* geben mit 280 *kg* serbischem Chromerz und 85 *kg* Roteisenstein 900 *kg Fe-Cr* mit 1,8% *C*. — SAKLATWALLA (*A. P.* 1597000 [1922]) entfernt das *Si* aus *Fe-Cr-Si* mit $CaCO_3 + CaO +$ + Alkalinitrat und CaF_2. *Si* und CO_2 geben SiO_2, dieses mit dem *CaO* das Silicat, *Cr* bleibt

unangegriffen. – BLOME (*D. R. P.* 382 356 [1921]) gibt bei der oxydierenden Behandlung des *Fe-Cr* ein Metall zu, das im periodischen System links vom *Cr* steht, z. B. *V.* – AKTIEBOLAGET FERROLEGERINGAR (*F. P.* 575 642 [1924]) reduziert mit *Si*-Legierung von 40% *Si* im Überschuß das Chromerz über einem flüssigen Eisenbade und befreit das Metall in einem zweiten Arbeitsgange vom *Si*. – SIEMENS & HALSKE, FREDERICH und RODENHAUSEN (*E. P.* 600 079 [1925]) entkohlen mit an O_2 angereicherter Luft oder H_2O-Dampf bei 1400–1475° im Induktionsofen; der Stickstoff wird hinterher durch *Ti, Ca, Al* u. s. w. entfernt. – PENNIMAN und STAKELFORD (*E. P.* 244 413, 262 795 [1925]) unterwerfen das *C*-reiche *Fe-Cr* der Lichtbogenschmelzung mit einer Schlacke aus $CaF_2 + CaO +$ + Chromerz, wobei letzteres unter langsamer Temperaturerhöhung allmählich zugeführt wird; die Oxyde werden durch *Fe-Si* oder *Fe-Al-Si* entfernt. – BELLATINE (*E. P.* 159 568 [1919], 179 997 [1921], *A. P.* 1 430 378 [1919], *F. P.* 545 972) leitet das oxydierende Gebläse auf oder in das Metall, das im elektrischen Ofen geschmolzen ist; der *C*-Gehalt wird mit Cr_2O_3 reguliert.

Häufig leitet man Herstellung und Raffination so, daß kein hochprozentiges *Fe-Cr*, sondern unmittelbar der gewünschte Chromstahl entsteht. Besonders billig soll nach AKTIEBOLAGET FERROLEGERINGAR (*F. P.* 570 163 [1923]; *Iron Age* **119**, 990 [1927]) rostsicheres Eisen mit 0,03–0,04% *C* dadurch gewonnen werden, daß weiches Eisen, ev. unter Zusatz von Eisenerzen, mit Graphitelektroden eingeschmolzen wird, letztere darauf durch *Fe-Cr*-Elektroden ersetzt werden, während gleichzeitig Ferrochrom eingetragen wird; die Elektroden schmelzen langsam ab; man erhitzt, bis der gewünschte *Cr*-Gehalt erzielt ist. – GILLOT (*E. P.* 186 982 [1921]) befreit Eisen im Konverter von *C*, gibt *Fe-Cr* hinzu und verbläst nochmal, ev. unter Ersatz des verbrennenden *Mn*. – HAMILTON & EVANS (*Schw. P.* 102 576; *F. P.* 543 654; *D. R. P.* 394 853 [1921]) verfahren ebenso, geben aber statt des *Fe-Cr* Chromerz + *Al* hinzu. CARNEY (*A. P.* 1 444 062 [1922]) wendet dabei eine so hohe Temperatur an, daß der *C* vor dem *Cr* oxydiert wird. MACKENZIE (*E. P.* 198 488 [1922]) fügt das *Cr* als Briketts aus Chromit + *Fe-Si* (oder *Ca-Si*), Kalk oder Flußspat und Wasserglas zu dem geschmolzenen Stahl. PIONEER ALLOY PRODUCT CO (SMITH und CAMPBELL) (*A. P.* 1 545 705 [1921]) gewinnen harten, zähen und gegen Säure und Alkali widerstandsfähigen Stahl im Lichtbogenofen mit *MgO*-Futter, indem sie *Fe-Cr*, *CaO* und CaF_2 dem Eisen hinzufügen, aber dafür sorgen, daß der Lichtbogen nicht mit dem Metall in Berührung kommt. BILLINGTONS Verfahren (*E. P.* 216 766 [1923]) beansprucht die Entfernung des *C* aus dem *Fe* durch Fe_2O_3 und Zugabe von 7–20% *Cr* als *Fe-Cr*, Befreiung von Sauerstoff durch *Mn, Al, Mo, V, B*; der Stahl soll zugfest, leicht bearbeitbar und rostsicher sein. Die Patente der A. B. FERROLEGERINGAR (*D. R. P.* 423 502; *Schw. P.* 108 750 [1923]) lauten dahin, daß Lichtbogenerhitzung über einem Eisenbad mit Elektroden aus Chromeisenstein mit *Si*, *Si-Al* als Reduktionsmittel und *Fe-Cr* nebst Bindemittel (Wasserglas, Lehm, $MgCl_2$) verwendet wird. Nach einem älteren Patent (*D. R. P.* 407 249, 418 627 [1923]) werden *C*-armes *Fe* und *Fe-Cr* in verschiedenen Öfen hergestellt und mit *C*-armen *Fe*- oder *Fe-Cr*-Elektroden zusammengeschmolzen. LUDLAM STEEL CO. (ARMSTRONG) (*A. P.* 1 554 615 [1922], 1 557 132 [1923]) erwärmen *C*-armes *Fe* sehr weit über den Schmelzpunkt, in einem anderen Ofen *Fe-Cr* bis dicht unter dem Schmelzpunkt und gießen zusammen, wodurch das Legieren besonders schnell erfolgen soll; das Metall wird sofort gegossen; die Aufnahme von *C* aus den Verbrennungsgasen ist sehr gering. – JOHNSON (*E. P.* 254 762 [1925]): In einem Bad einer Eisenlegierung wird *CaO* geschmolzen und eine auf 1000–1500° vorgewärmte Mischung von Chromerz und *Al* oder *Si* zugegeben, die Fe_2O_3 enthält, dazu *NaOH* oder Na_2CO_3. Das Mengenverhältnis zwischen Metall und Schlacke ist wesentlich. STIG (*D. R. P.* 424 957; *E. P.* 213 568 [1924]; *A. P.* 1 571 382) erhält *Cr*-haltige Eisenlegierungen mit niederem *C*- und *Si*-Gehalte, wie folgt: Man stellt zuerst eine *Fe-Cr-Si*-Legierung her, z. B. nach *D. R. P.* 423 502 der A. B. FERROLEGERINGAR oder nach GIN, und verbläst diese in der BESSEMER-Birne, bis der gewünschte Gehalt an *C* erreicht ist, pulverisiert die Legierung nach dem Erkalten, fügt Chromeisenstein hinzu und stellt Briketts aus der Mischung her. Diese Briketts werden in das Stahlbad eingetragen. Die Reduktionswärme innerhalb der Briketts bewirkt, daß sich das in ihnen entstandene *Fe-Cr* in wenigen Minuten quantitativ löst. Man kann damit einen Chromstahl von 17% *Cr*, 0,1% *C* und 0,1% *Si* ohne Schwierigkeiten herstellen.

Verwendung. Ferrochrom dient in geringem Umfange zur Herstellung von Chromalaun (s. Bd. **III**, 428). Der weitaus größte Teil wird in der Stahlindustrie verwendet. Diejenigen *Fe-Cr*-Sorten, die reich an *C* sind, werden im SIEMENS-MARTIN-Ofen dem Stahlbad zugesetzt, wobei der *C* zum größten Teil oxydiert wird. Für die Herstellung von Schnelldrehstählen finden nur *Fe-Cr*-Sorten mit 0,5–2% *C* Verwendung, ebenso für den harten nichtoxydierbaren Stahl. Für die nichtoxydierbaren Stahlsorten dagegen, die nur 0,07–0,1% *C* enthalten, kann nur das nach speziellen Methoden hergestellte und gereinigte *Fe-Cr* mit weniger als 0,15% *C* oder das aluminothermisch gewonnene *Fe-Cr* gebraucht werden.

Schweden produzierte 1927 etwa 7000 *t* Ferrochrom im Werte von 5,4 Million. Kronen.

Reinheitsbedingungen und Preise. Man rechnet allgemein mit 60–70% Chrom enthaltenden Produkten. Der Siliciumgehalt soll weniger als 1%, Schwefel-, Phosphor- und Arsengehalt unter 0,05% betragen.

Preise Frühjahr 1929 in Deutschland: Ferrochrom: max. 0,1% *C* 1,91 M., max. 0,15% *C* 1,86 M., max. 0,5% 1,43–1,60 M., max. 1% *C* 1,23–1,35 M., max. 2% *C* 1,18–1,25 M., max. 2–4% *C* 1,15–1,20 M., max. 4–6% *C* 0,91 M., max. 6–8% *C* 0,88½ M., max. 8–10% *C* 0,86 M. alles per 1 *kg* Reinchrom franko Verbraucherstation für Normalqualität.

Literatur: ANDERSON, Neue Fortschritte in der Herstellung von *Fe-Cr*. *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **37**, 265 [1921]. — BUKET, Zusammenfassender Bericht, *Mining and Metallurgy* **9**, 551; **10**, 10 [1929]. — COUTAGNE, La fabrication des Ferro-Alliages. Paris 1924. — EIMER, Ältere Geschichte des *FeCr*. *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **51** [1927]. — HÉBERT, Les Alliages industriels de chrome. Technique moderne **1921**, 197. — KEENY, Herstellung von Ferrolegierungen im elektrischen Ofen. Trans. Amer. Inst. Min. Engin, Sept. 1918. — LE BLANC, Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stroms. Halle 1902. — OBERHOFER und KREUTZER, Diagramme und allgemeine Erörterungen. *Stahl u. Eisen* **49**, 189; Archiv für Eisenhüttenwesen **2**, 449 [1929]. — SULFRIAN, Herstellung von *C*-armem Ferrochrom. Metallbörse **14**, 2394, 2446 [1928]. — WESTGREN PHRAGMÈN und NEGRESCO, Struktur des Systems „Eisen-Chrom-Kohlenstoff". Journ. Iron and Steel Institute **117**, 383.

Ferromangan, wie es technisch meist gewonnen wird, entspricht der Formel $(MnFe)_3C$, ist also eigentlich ein Mangan-Eisen-Carbid. Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte bis etwa 1906 ausschließlich im Hochofen, ein Verfahren, das unter Eisen, Bd. **IV**, 236, 249 beschrieben ist. Von da ab begann man, anscheinend zuerst in Frankreich (KELLER, GIRARD), Ferromangan im elektrischen Ofen in kleinem Maßstabe herzustellen, und das Verfahren wurde besonders während des Krieges in größerem Umfange in Frankreich und anderen Ländern angewandt. In Amerika betrug 1918 die Produktion 23000 *t*, d. h. etwa 7% der Gesamtproduktion. Im Jahre 1923 wurden in Frankreich bereits 52% (21477 *t* *Fe-Mn*) im elektrischen Ofen gegen 48% (19907 *t*) im Hochofen hergestellt. In den letzten Jahren ist die elektrothermische Methode in großem Umfange, besonders in Norwegen, aufgenommen worden, so daß der Gestehungspreis daselbst unter den normalen Herstellungspreis des im Hochofen erzeugten Ferromangans fiel. Zur Herstellung von 1 *t* Ferromangan werden im Hochofen 2,5 *t* Hüttenkoks benötigt, während im elektrischen Ofen nur 0,65 *t* Koks, 20—40 *kg* Elektroden geringerer Qualität nebst 3000—3500 *kWh* gebraucht werden. Es ist daher begreiflich, daß bei sehr billigen Strompreisen das elektrothermische Verfahren Vorteile vor dem rein thermischen besitzt. Als Ausgangsmaterial wird nach COUTAGNE, La fabrication des Ferro-Alliages, S. 335 ff., tunlichst Braunstein von 48—50% *Mn* und höchstens 8% *Fe* und 8% SiO_2 benutzt. Höherer Gehalt an SiO_2 ist schädlich, da der Stromverbrauch wegen der notwendigen größeren Menge an Zuschlägen steigt. Letztere bestehen aus Kalk oder Mergel, ev. Bauxit oder Flußspat. Der Koks (Stein- oder Braunkohle, Holzkohle) darf nicht im Überschuß vorhanden sein, weil sich sonst Siliciumcarbid bildet und zuviel *Mn* sich verflüchtigt. Nachstehend einige Beispiele für die Zusammensetzung der Beschickung.

	Braunstein	Koks	Kohle	Mergel	*Fe*-Sp.
MnO_2 mit 50% *Mn*	100	35	—	25	—
MnO_2 mit 40% *Mn*	100	—	30	20	6
MnO_2 mit 40% *Mn* (kieselsäurehaltig)	100	—	25	35	7

Die Ausbeute soll 75% betragen, 15% *Mn* gehen in die Schlacke, und 10% verflüchtigen sich. Die Öfen sind die gewöhnlichen kleineren Carbidöfen von 800—1500 *kW*, entweder mit Magnesiaziegeln oder mit Elektrodenstampfmasse ausgekleidet. Das *Fe-Mn* enthält etwa 74% *Mn* und etwa 2% *Si*; jedoch soll man bei richtiger Ofenführung und Verwendung von Erzen, die arm an SiO_2 sind, den *Si*-Gehalt auf weniger als 0,1% herunterdrücken können; der *C*-Gehalt von etwa 6,6% ist der gleiche wie bei dem im Hochofen gewonnenen *Fe-Mn*. Aus den Ausführungen von COUTAGNE (l. c.) geht hervor, daß die *Fe-Mn*-Herstellung im elektrischen Ofen der rein thermischen im Hochofen vorzuziehen ist, wenn der Preis für 3500 *kWh* niedriger ist als der Preis von 1000 *kg* Koks.

Für gewisse Zwecke stört der hohe *C*-Gehalt des Ferromangans, und es sind eine Anzahl von Verfahren bekannt, um *C*-armes *Fe-Mn* herzustellen, von denen die wichtigsten Erwähnung finden sollen.

GIN reduziert SiO_2-reiche Manganerze fraktioniert mit wenig Kohle; zuerst wird das *Fe* reduziert, dann ein Mangan-Eisen-Silicid (60% *Mn*, 13% *Si*, 2,7% *C*) erhalten. Dieses wird mit Kalk und Braunstein im elektrischen Ofen verschmolzen,

wobei ein Ferromangan mit 2,5% *C*, 53% *Mn* und 1,77% *Si* entsteht (vgl. auch *F. P.* 505506 [1919] der A. B. FERROLEGERINGAR).

Ferromangan dient zur Desoxydation, Entschweflung und Rückkohlung von Stahl (s. Eisen, Bd. IV, 214, 234), ferner zur Herstellung von Manganstählen (Bd. IV, 168).

Deutschland führte 1928 4368 *t* Ferromangan, das meiste aus Norwegen, ein, und 18000 *t* aus. Frankreich produzierte 1926 etwa 50000 *t* Ferromangan. Norwegen führte 1924 39524 *t* Ferromangan, in den ersten 11 Monaten 1925 schon 46000 *t* aus, davon über die Hälfte nach Belgien. Schweden produzierte 1927 1837 *t* Ferromangan im Werte von 667000 Kronen. Amerika produzierte 1925 295800 *t* Ferromangan mit 79% *Mn* im Durchschnittswert von 102,4 $ pro Tonne.

Literatur: A. COUTAGNE, Fabrication des Ferro-Alliages. Paris 1924. – KEENEY und LONERAN, Herstellung von Ferromangan im elekrischen Ofen. Trans. of American Inst. of Mining and Metall. Eng., Febr. **1921**. — W. A. DARRAH, Amerikanische Methoden für die Herstellung von *Fe-Mn*. *Iron Age* **1920**. – GAY, Herstellung von *Fe-Mn* im elekrischen Ofen. Houille blanche **1913**, 118. – HÉBERT, Die technischen *Mn*-Legierungen. Technique moderne **1920**, 508.

Ferromolybdän. Der hohe Preis des Molybdäns und sein Wert für die Eisenindustrie (es verleiht dem Stahl Eigenschaften, die man nur mit sehr viel größerem Wolframzusatz erreicht oder überhaupt nicht) hat dazu geführt, daß man sehr arme Erze ausbeutet, bis zu 2%, ja stellenweise bis zu 0,5% herunter. Daher spielt die Aufbereitung des Erzes, die durch Aussuchen, Ausschlämmen, Flotation, auch durch magnetische oder elektrostatische Erzscheider geschieht, für die Herstellung des *Fe-Mo* eine verhältnismäßig große Rolle. Meist handelt es sich dabei um MoS_2, Molybdänit, das man auf 80% und mehr anreichert; Wulfenit, $PbMoO_4$, kommt weniger in Frage. Ein Nachteil der Erze für das Endprodukt wie für die Verarbeitung ist ein nennenswerter Gehalt an Arsen. Wiewohl man MoS_2 unmittelbar im elektrischen Ofen reduzieren kann, wird es meist in oxydische Verbindungen umgewandelt. Das Rösten liefert hauptsächlich MoO_3, das den Nachteil leichter Flüchtigkeit hat. Die niedrigeren Oxyde kann man durch Elektrolyse erhalten; sie scheiden sich an der Kathode ab. Besser aber ist es, das durch Rösten erhaltene MoO_3 auf Molybdate umzuarbeiten, $FeMoO_4$, $CaMoO_4$, welch letzteres aus dem Röstgut durch Behandeln mit Kalkmilch oder Erhitzen mit Kalk fast frei von Arsen gewonnen und unmittelbar im Reduktionsbetrieb verwendet wird; s. darüber POKORNY (das Molybdän, Halle 1927, und *D. P. a.* 49853 und 50502) sowie KISSOCK (*E. P.* 280240; *Schwed. P.* 54380). Die Herstellung des eisenfreien Molybdäns, die durch Reduktion mittels unedler Metalle (*Ca, Mg, Al, Zn*) geschehen kann, kommt nur für wenige Verbrauchszwecke des *Mo* in Frage, für die Eisenindustrie nur das aluminothermisch, silicothermisch und elektrothermisch hergestellte Ferromolybdän.

Da das Molybdän für ganz feine Stähle benutzt wird und diese einen Gehalt an Aluminium nicht vertragen, ist man von der aluminothermischen Gewinnung mehr und mehr zurückgekommen. Immerhin hat man diese Reduktionsweise neuerdings wieder ernsthafter ins Auge gefaßt. Man empfiehlt die Verwendung von $CaMoO_4$, z. B. eine Mischung von 78 Tl. *Al* mit 300 Tl. Fe_2O_3 und 45 Tl. $CaMoO_4$ (ALTERTHUM, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 3 [1929]). Nach BÖRICKE (*A. P.* 1562201 [1920]) soll Anwendung von viel Flußmittel, $CaO + CaF_2$, empfehlenswert sein; TURNER (*E. P.* 185912 [1921]) schmilzt ein Gemisch von *Al*, Fe_2O_3, Pyrolusit (oder einem anderen Mn_2O_3 enthaltenden Material) mit dem Molybdänoxyd und raffiniert die erhaltene Legierung von 60% *Mo* + 1,5% *Mn* mit basischen Flußmitteln. Über die Reaktion s. STAVENHAGEN (*B.* **32**, 3065 [1899]), ROSENHEIM und BRAUN (*Ztschr. anorgan. Chem.* **46**, 311 [1905]); die Flüchtigkeit des MoO_3 erzeugt Verluste, weshalb BILTZ und GÄRTNER (*B.* **39**, 3370 [1906]) MoO_2 als Ausgangsprodukt vorschlagen.

Es sind für das metallothermische Verfahren verschiedene Reduktionsmittel vorgeschlagen, so von WATTS und BREEKENBRIDGE (*Electrochem. Ind.* **6**, 239 [1908]) ein Gemisch von *Al* mit *Ca* und *Mg*, von WEISS und MICHEL (*A.* **337**, 370 [1904]) gemischte Cerit- und Yttermetalle; besonders aber *Si*, hauptsächlich in Form von hochprozentigem Ferrosilicium, so von SKELLEY, MERSON und CONTINUOUS REACTION CO.

(*E. P.* 184 843, *D. R. P.* 421 153, *A. P.* 1 437 271/72 [1922]), mit Zusatz von $NaNO_3$ oder $NaClO_3$ zur Einleitung der Reaktion.

Die elektrothermische Darstellung im elektrischen Ofen kann mit *C* als Reduktionsmittel erfolgen, doch ist auch hier das *Si* dem *C* vorzuziehen, da es sich leichter durch Raffinieren entfernen läßt. Als Erz kann geröstetes, aber auch ungeröstetes MoS_2 dienen, Flußmittel ist CaO:

$$MoS_2 + Si + 3\,CaO \rightarrow Mo + CaSiO_3 + 2\,CaS.$$

Ob die von COUTAGNE (s. Literatur) für die Reduktion mit *C* angegebene Formulierung

zutrifft, wird wohl von der Arbeitsweise und der Temperatur bestimmt; so erhaltenes *Fe-Mo* soll nur noch 0,1% *S* und 1,3% *C* enthalten, die sich durch Raffination zum Teil entfernen lassen. Da auch *Fe* das Molybdänerz zu reduzieren vermag, hat MÜLLER (*D. R. P.* 334 065 [1918]) den Vorgang $MoS_2 + 3\,Fe = FeMo + 2\,FeS$ zum Gegenstand seines Verfahrens gemacht; das *FeS* wird abgestochen, das Produkt mit *Si*, *Al*, *Mn* oder $CaO + C$ weiter entschwefelt.

Na_2MoO_4 hat den Nachteil, daß es das Arsen des Erzes, aus dem es gemacht ist, enthält, während $CaMoO_4$ durch Fällung mit $CaCl_2$ leicht fast *As*-frei erhalten werden kann. Auch $MgMoO_3$ findet nach ALTERTHUM (l. c.) Verwendung, unter Zuschlag von Fe_2O_3, Al_2O_3 und Kohle:

$$3\,MgMoO_4 + Al_2O_3 + 3\,Fe_2O_3 + 18\,C = 3\,Fe_2Mo + Mg_3(AlO_3)_2 + 18\,CO$$

oder mit *FeSi*, unter Zugabe von Eisen:

$$2\,MoO_2 + FeSi_2 + 2\,CaO = FeMo_2 + 2\,CaSiO_3$$

Man vermeidet die Herstellung von zu hochprozentigen Produkten, weil sich z. B. 80%iges Ferromolybdän kaum noch abstechen läßt, berechnet die Charge vielmehr auf 50—60%iges. Will man *Si* und *C* im Produkt vermeiden, so kann man nach ALTERTHUM (l. c.) *Mo*-Carbid als Reduktionsmittel nehmen:

$$4\,Mo_2C + 2\,MoO_2 + 20\,Fe = 10\,Fe_2Mo + 4\,CO.$$

Die Raffination geschieht mit Eisenerz, Kalk und Flußspat.

	Mo	*Fe*	*C*	*As*	*P*	*S*
Fe-Mo roh . . .	58	40	1,8	0,08	0,05	0,1
Fe-Mo raffiniert .	56	43,3	0,5	0,04	0,03	0,1

Bei der elektrischen Schmelzung ist auf das Entweichen des flüchtigen Arsens Rücksicht zu nehmen und die Ofenkonstruktion darnach zu wählen, z. B. kippbar, allseitig gut verschlossen, Gasabfuhr durch eine *As* absorbierende Anlage.

Ob es empfehlenswert ist, die Reduktion des Molybdäns unmittelbar über dem Eisen vorzunehmen, in das man es zur Herstellung der endgültigen Legierung einführen will, ist ungewiß; es liegen aber derartige Vorschläge vor, doch bringt die nicht immer gleichmäßig verlaufende Reduktion Unsicherheiten, die bei Zugabe eines analysierten Ferromolybdäns vermieden werden können.

Über die Herstellung des Ferromolybdäns sei noch erwähnt: REDLICH & STIEGNITZ (*Schw. P.* 93331 [1920]), Einbringung der Erze in geschmolzenes Eisen; MOLYBDENUM CORP. OF AMERICA (LUCAS) (*E. P.* 245 422 [1925]), das gleiche mit Zugabe von *C*, *Mn*, *Si* u. s. w. als Reduktionsmittel; desgleichen KISSOCK (*Schwd. P.* 54380). Auch stellt man mancherorts Mehrfachlegierungen dar, so von 30% *Cr*, 50% *Mo*, 20% *Fe*, auch solche mit *Ni* u. s. w.

Bei der Verwendung des *Mo-Fe* für Stahlerzeugung hat man lange mit Schwierigkeiten zu kämpfen gehabt, z. B. mit der leichten Oxydierbarkeit des *Mo* und der Flüchtigkeit des MoO_3, ferner mit ungleichmäßigem Ausfall der *Mo*-haltigen Stähle infolge ungleichmäßiger Bildung von Doppelcarbiden. Für Schnelldrehstähle kann *Mo* die dreifache Menge *W* ersetzen; schon 0,25% *Mo* erhöhen die Elastizitätsgrenze des Stahls bedeutend; *Cr* allein macht Stahl brüchig, $Cr + Mo$ zusammen geben zähen Stahl; *Ni*- und *Ni-Cr*-Stähle, die wenig *Mo* enthalten,

bedürfen geringerer Sorgfalt bei der thermischen Behandlung als ohne *Mo*; wenige Zehntel % *Mo* in den Edelstählen (mit *W*, *Cr*, *V* u. s. w.) erhöhen die Elastizitätsgrenze, den Schlagwert, den Abnutzungswiderstand. Anwendungsgebiete sind nach ALTERTHUM unter anderen: Konstruktionsstähle (Autoindustrie), Kugellager, Walzen, Bestandteile von Hochdruckanlagen, Siederohre; ferner dort, wo Korrosions- oder Verzunderungsgefahr vorliegt, wo Härte neben Hitzebeständigkeit verlangt wird u. s. w.

In Amerika hat man die Konstruktionsstähle normiert, z. B.

Stahl-Nr.	*C*	*Mn*	*P*	*S*	*Cr*	*Mo*
4130	0,25–0,35	0,4–0,7	0,04	0,045	0,5–0,8	0,15–0,25
4140	0 35–0,45	0,4–0,7	0,04	0,045	0,8–1,1	0,15–0,25
4150	0,45–0,75	0,4–0,7	0,04	0,045	0,8–1,1	0,15–0,25

4130 dient für Automobilteile oder ähnlich beanspruchte Teile, die in Wasser abgeschreckt werden müssen, 4140 für solche, die in Öl gehärtet werden, 4150 für Zahnräder, Steuerungen, Federn, Rollen. Siehe darüber die ausführlichen Erörterungen von ALTERTHUM (l. c.).

Die Herstellung von Molybdänstahl ist zwischen 1918 und 1927 von 30 000 auf 250 000 *t* gestiegen. Frankreich fabrizierte 1914 etwa 50–100 *t* Ferromolybdän und Amerika nur etwa 10 *t*, 1918 dagegen 300 *t*.

Ferrophosphor s. Phosphor.

Ferrosilicium s. Silicium.

Ferrotitan. Als Ausgangsmaterial dienen fast ausschließlich die hauptsächlich aus TiO_2 bestehenden Sande, Rutil u. s. w., doch auch Ilmenit (40% TiO_2 + 50% Fe_2O_3). Als Darstellungsmethoden hat man empfohlen: Reduktion mit Kohle, Ferrosilicium oder Aluminium im elektrischen Ofen und das rein aluminothermische Verfahren, s. Bd. I, 323. Erwähnt sei für letzteres, daß MATHESIUS und MATHESIUS (*D. R. P.* 421 477) dem *Al* eine *Al-Mg*-Legierung vorziehen oder ein Alkali- oder Erdalkalimetall, mit Eisen legiert. – Die Kohlereduktion ist schwierig, weil das *Ti* große Neigung zur Vereinigung mit *O*, *N* und *C* hat. Tatsächlich ist die Handelsware vor noch nicht langer Zeit ein undefinierbares Gemisch von Nitrid, Suboxyd und Carbid gewesen, von denen allerdings die beiden letzten bei der Zuführung zu Stahl wie metallisches *Ti* wirkten. Die hohe Schmelztemperatur des Titaneisens erfordert eine direkte Lichtbogenerhitzung, wenn man sich nicht mit einem niedrigprozentigen *Fe-Ti* begnügt, 15–20%ig, mit 5–10% *C*, letzterer meist als Graphit im Metall erkennbar. Durch Raffination hat GIROD das Titaneisen auf 50% *Ti* und <1% *C* gebracht; doch ist diese Umwandlung teuer und mit großen Verlusten verbunden; auch hat das hochprozentige *Fe-Ti* den großen Nachteil, daß es sich schwer im Stahlbade löst. Die Verluste bekämpft ROSSI dadurch, daß er eine Schlacke von *CaO* nimmt, wobei sich nach der Gleichung $TiO_2 + CaO + 5\,C = Ti + CaC_2 + 3\,CO$ Carbid bildet, das das Metallbad vor der Oxydation schützt. Stellt man aber zuerst eine *Fe-Ti-Si*-Legierung her mit 50% *Ti*, 40% *Si*, 3% *C* und 7% *Fe* und verschmilzt diese mit Eisenoxyd, so soll man ein *Si*-freies Ferrotitan mit 30% *Ti* und 2% *C* erhalten.

Während das Verfahren von GOLDSCHMIDT, bei dem man die Thermitmischung über dem Bade von geschmolzenem Eisen, mit dem das *Ti* legiert werden soll, zur Zündung bringen kann, ohne elektrische Erwärmung arbeitet, schmilzt ROSSI eine Mischung von *Al* und *Fe* elektrisch und bringt das Erz zu. Die Masse erhitzt sich durch die Reaktion, und von da ab wird nur noch so viel elektrische Energie zugeführt, daß eine homogene Schmelze entsteht. Man zieht die reinen TiO_2-Erze dem Ilmenit vor, weil das in letzterem enthaltene Eisenoxyd zuviel *Al* fortnimmt, wählt vielmehr Eisenspäne. Die Raffination zur Entfernung des *Al*, das bis 25% im Metall bleibt, ist schwierig und erfolgt durch Zusatz von Fe_2O_3.

Die aluminothermisch hergestellten Legierungen sind silberweiß, ritzen Glas und sind brüchig; die kohlehaltigen sind sehr schwer zu zerkleinern und unhomogen, schwarz glänzend.

Die Bedeutung des *Fe-Ti* für die Stahlindustrie ist viel umstritten worden, man ist aber in Amerika schon lange zu der Überzeugung gelangt, daß seine günstige Wirkung unterschätzt worden ist. S. darüber unter anderen BAUER (*Stahl u. Eisen* 24, 1058 [1904]); ROSSI (*Österr. Ztschr. Berg-Hütten*

51, 183, 204, 220; BAHLSEN (*Stahl u. Eisen* 22, 326 [1902]); FEISE (ebenda 28, 697 [1908]); DELVILLE (Congrès de métallurgie in Lüttich [1905]); DE MALTITZ (*Stahl u. Eisen* 41, 1594 [1909]); STOUGHTON (Transact. amer. Inst. Mining Eng. 1912, 1285); BERTRAND (Revue univ. des mines Lüttich, 1920); ESCARD (*Ind. chimique* 1, 188 [1920]); ZEPF (*Metallbörse* 13, 1325, 1680 [1923]); LAMORT (*Fer.* 11, 325 [1914]).

Als Desoxydationsmittel ist Ferrotitan anderen Zugaben unterlegen, hat aber den großen Vorteil, daß es dem Stahl Stickstoff unter Nitridbildung entzieht, was in Amerika, wo der Schienenstahl in der BESSEMER-Birne hergestellt wird, besonders wesentlich ist. Auch hinterläßt es nach CORNSTOCK (*Chem. News* 112, 179 [1915]) keine Oxydationsprodukte im Stahl wie *Al* und *Si* es tun (a. a. O. findet man Analysen von Eisenbahnschienen und Feststellung der physikalischen Eigenschaften). Man tut gut, zunächst ein anderes entoxydierendes Metall zuzusetzen, dann erst das *Ti-Fe*, das nebenbei auch die Schädlichkeit des *P* verringert. Der Stahl wird homogener und härter, besonders gegen Erschütterungen widerstandsfähiger. Der Schienenverbrauch ist nach MALTITZ (l. c.) kleiner, sinkt durch den Zusatz von *Fe-Ti* auf $1/2$ bis $1/3$, der Ausschuß sinkt auf $1/6$; die Elastizitätsgrenze ist die doppelte. Die Wirkung des *Ti* für die Entfernnng des *N* steigt zwischen 1100—1300° sehr stark an. Nach TAMARU (Sciences Reports. Tohoku imp. Univ. 15, 73 [1926]) ist die Festigkeit eines unter Luft geschmolzenen Titanstahls geringer als die eines unter H_2 geschmolzenen. Über die magnetischen Eigenschaften s. APPLEGATE (*Elektrochem. Ztschr.* 22, 116 [1915]), der zahlreiches Tabellenmaterial mitteilt.

Weitere Literatur s. MATHESIUS und MATHESIUS (*D. R. P.* 408 668 [1921]; *E. P.* 221 529 [1923]), *C*-arme Legierungen mit *Mn, Cr, Ni, Co, W, Mo, V* erhalten 6% *Ti*, durch Zugabe von *Fe-Ti* oder Schmelzen unter einer Decke des Erzes mit *Al*, Petrolkoks oder CaC_2 als Reduktionsmittel. S. ferner COUTAGNE, La Fabrication des Ferro-Alliages, Paris 1924. — TRUCHOT, Les petits métaux. — ROSSI, *Met. and Chem. Eng.* 1918, 1. Febr.; Trans. amer. Instit. Minig Engin 1902; *Mineral Industry* 1900 u. 1902; *Elektrochem. Ind.* 1903. — NEUMANN, Rensselaer Polyt. Inst. 1911.

Der Verbrauch in Amerika betrug 1918 18 000 *t* jährlich, Preis etwa 1000 M je 1 *t*. In Frankreich stellte GIROD 1919 etwa 78,5 *t*, 1920 etwa 65,4 *t* her mit einem Gehalt von 15—30% *Ti* und 1—2% *C*.

Ferrouran. Als Ausgangsmaterial kommen nur die bei der *Ra*-Gewinnung aus *U*-haltigen Erzen anfallenden Rückstände in Frage, u. zw. dürfte die große Produktion davon die Mutter des Gedankens sein, das *U* in die Eisenindustrie einzuführen. Immerhin verbessert *U* einige Eigenschaften der Schnellstähle, ersetzt in kleinen Mengen viel größere von *W*. Ein sehr guter Stahl soll z. B. sein: 8,15% *W*, 3,6% *Cr*, 1,8% *V*, 1,0% *U*, 0,8% *C*. STANDARD ALLOYS Co. begnügt sich mit 0,2 bis 0,5% *U*, bei 0,5 noch 3% *Ni*. Über die Einführung des *U* in den Stahl s. besonders KEENEY (*Engin-Mining Journ.* 106, 405 [1918]). Eisen mit mehr als 20% *U* ist pyrophor; bis 5% *C* ist dieser nicht graphitisch, wohl aber über 5%.

Die Darstellung erfolgt im elektrischen Lichtbogenofen, also bei sehr hoher Temperatur, durch Reduktion mit Kohle. Das technische Ferrouran, wie es z. B. die STANDARD ALLOYS Co. herstellt, enthält 25—35% *U*, $<2\%$ *Si*, $<1\%$ *C*, $<1\%$ *S* und *P*.

Literatur: COUTAGNE (l. c. S. 430). Eingehende Beschreibung der Herstellung, der Eigenschaften enthalten die Mitteilungen von KEENEY (Colorado Meet. Trans. Am. Inst. Min. Engineers [Sept. 1918]), von GUILLETT & MACK (*Engin-Mining Journ.* 105, 41 [1918]) und der STANDARD ALLOYS Co. — ANDERSON (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* 37, 265 [1920]), Herstellung und Verwendung zu Werkzeugstahl. — N. N. (*Engin-Mining Journ.* 112, 841 [1921]), *U*-Stähle. — MUELLER & HARRIS (*A. P.* 1 433 403 [1920]), sehr hohe Erhitzung, so daß *C* ausgeseigert wird. — HELLER (*Metall u. Erz* 19, 397 [1922], Herstellung. — Besonders GUILLET & MACK (Bureau U. S. of Mines, techn. Paper 177; *Journ. Ind. eng. Chem.* 9, 342 [1918], Bull. Amer. Ind. Mining-Engin. 1918, 1653).

Ferrovanadium. Als Ausgangsmaterial dienen Vanadiumoxyd, V_2O_5, bzw. Eisenvanadat, $FeVO_4$, die aus den Vanadiumerzen (s. Vanadium) gewonnen werden.

Zwar sind Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von *Fe-V* und *V* beschrieben worden, so von COWPER COLES (*Chem. News* 25, 147 [1899]) und GIN (L'Electricien 1903, 5), doch technische Verwendung haben sie kaum gefunden, wie nach den erfolglosen Versuchen von FISCHER (*Met. and Chem. Eng.* 15, 476 [1916]) zu vermuten war. Ebensowenig ratsam ist die Reduktion mit Kohle im elektrischen Ofen. Die Reduktionstemperatur liegt hoch, und die Flüchtigkeit des *V* ist dort schon recht merklich. Ferner hat *V* eine große Neigung zu Metalloiden, so zu *N*, so daß bei Zutritt von Luft leicht Nitride entstehen, zu *C* und *O*, so daß reines *V* bei den in Frage kommenden Temperaturen

CO zersetzt und VC nebst V_2O_5 bildet, oder, was auf dasselbe herauskommt, viel C zu seiner Reduktion braucht; es entsteht V mit 20% C und mehr, d. h. mehr, als dem Carbid V_4C_3 entspricht. Inwieweit die VANADIUM CORPORATION OF AMERICA nach ihrem *E. P.* 195 688 [1921] arbeitet, ist nicht bekannt; darnach wird V-Erz mit Eisenabfall oder Eisenerz, Flußmittel und Koks in einem elektrischen Ofen mit Futter aus kohlehaltigem und einem Deckel aus feuerfestem Material mit wassergekühlten Elektroden, Dreiphasenstrom, 150 V und mindestens 5–6 *Amp./cm*² verschmolzen.

Nimmt man dagegen nach GIN (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **16**, 432 [1909]) als Reduktionsmittel hochprozentiges Fe-Si oder Si statt Kohle, so fallen obige Schwierigkeiten fort, und nach diesem Verfahren dürfte die größte Menge Fe-V hergestellt werden. GIN erhitzt V_2O_5 mit Eisenspänen oder $FeVO_4$ mit 90%igem Fe-Si im elektrischen Ofen mit Kalk und Spat als Schlacke:

$$FeVO_4 + 2\,Si + 2\,CaO \rightarrow 2\,CaSiO_3 + FeV,$$

und erhält Fe-V mit 30–35% V und bis 8% Si. Erniedrigung des Si-Gehaltes auf 1% erreicht man nur auf Kosten der V-Ausbeute durch Raffinieren, Schmelzen mit Vanadiumoxyd, Kalk und Flußspat im elektrischen Ofen, wobei man, wenn Kohleelektroden verwendet werden, 1% C ins Metall bringt. Die erste Schmelzung gibt 75% Ausbeute, 4–5 *kWh/kg Fe-V*; beim Raffinieren hat man noch 25% Verlust, nochmal 3,5–4 *kWh* Stromverbrauch. Die STANDARD CHEMICAL CO. (*A. P.* 1 564 156 [1924]) füttert ihren Ofen basisch, schmilzt Fe unter einer Schlacke mit CaO als Flußmittel und setzt eine O-Verbindung des V hinzu, nebst 95%igem Si als Reduktionsmittel, dessen Überschuß sich mit dem Fe und V legiert. Auch hier wird raffiniert, nachdem die Schlacke entfernt ist, mit CaO, V_2O_5 und Si, und diesmal unzureichender Menge Si für die völlige Reduktion; diese Schlacke kehrt in den Betrieb zurück.

Über die Gewinnung aus Eisenerzen dadurch, daß zuerst V-haltiges Roheisen erschmolzen wird, aus dem durch teilweises Frischen das Vanadium in der Schlacke konzentriert wird, s. bei SETH, *Metall u. Erz* 1925, 219.

Die aluminothermische Herstellung, über die schon in Bd. **I**, 323 berichtet ist, liefert stets stark Al-haltiges Produkt (2–3%), es sei denn, daß man bei dem Herunterbrennen mit Al spart; dann muß aber die Schlacke elektrothermisch mit viel Eisen verarbeitet werden, wobei man ein Produkt mit viel C erhält, das man am besten chemisch aufarbeitet. Beim aluminothermischen Verschmelzen in größeren Tiegeln (man soll solche von 1,35 *m* ⌀ und 2,8 *m* Höhe verwenden) ist Vorsicht geboten, da eine zu heftige Reaktion oft die ganze Charge explosionsartig aus dem Ofen wirft; man zündet ein kleineres Häufchen und gibt den Rest nach und nach zu. Das Produkt ist glänzend krystallinisch und homogen.

Verwendung. Die Hauptmenge des Ferrovanadins dient zur Herstellung von Spezialstählen, die in der Automobilindustrie, für Eisenbahnräder oder Schnelldrehstähle u. s. w. Verwendung finden. V verbessert Stähle in mancher Hinsicht, wird aber nur in kleinen Mengen, 0,5–1%, zugefügt, meist zu Eisenlegierungen, es sei denn, daß es das Wolfram ersetzen soll für Zwecke, wo ein spezifisch leichtes, aber hartes Metall erwünscht ist (Luftfahrzeuge).

Über Verwendung siehe ferner FRENZEL (*D. R. P.* 443 999 [1925]; druckfeste Gefäße) u. a.

Nach KEENEY (l. c.) stellt man in Amerika 75% alles Fe-V aluminothermisch her; den Rest im elektrischen Ofen, meist mit Si. Die Handelsware enthält 35–40% V, 0,7–1,5% C, 2–3% Si oder bis zu 0,75% Si herunter. Die STANDARD ALLOYS CO. (l. c.) verkauft ein Fe-V mit 36% V, 0,25% Si und 0,7% C. Darin kostete das Kilogramm V 1880 noch 40–45 M., 1900 nur noch 5–6 M., 1921 wieder 20 M. Der gesamte Markt wird von der VANADIUM CORPORATION OF AMERICA kontrolliert, der die Vanadiumerzminen in Peru gehören.

Die in Deutschland üblichen Reinheitsbedingungen für Ferrovanadium sind folgende:

Kohlenstoff	1%	Schwefel	0,05 bzw. 0,1%
Silicium	2%	Arsen	0,05%
Mangan	2%	Zinn	0,1%
Aluminium	1%	Kupfer	0,1%
Phosphor	0,05 bzw. 0,1%	Stickstoff	0,3%

Gehandelt wird meistens ein Produkt von 40–45%, welches im Mai 1929 je Einheit Reinvanadium 25,50 bis 27 Mark, frachtfrei Verbraucher, kostete.

Literatur: Neuere Zusammenfassungen über die Metallurgie des Ferrovanadiums findet man unter anderm bei COUTAGNE (s. Literatur), bei SAKLATWALLA (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **37**, 341 [1920]), Entwicklung der Industrie, Verwendung für Panzerplatten und Spezialstähle; ferner bei KEENEY (*Engin-Mining Journ.* **106**, 405 [1918]); STAHL (Metallbörse **18**, 2833 [1928]), Gewinnung und Verwendung.

Ferrowolfram. Die Herstellung in metallurgischen Öfen ohne Zuhilfenahme des elektrischen Stromes ist wohl ganz aus der Technik verschwunden, weil man in ihnen nicht eine für die Gewinnung von gut durchgeschmolzenem *Fe-W* mit dem für den Versand notwendigen hohen Wolframgehalt genügende Wärmekonzentration erzielen konnte. Das aluminothermische Verfahren hat zeitweise Bedeutung gehabt. Das aluminothermisch hergestellte *Fe-W* enthält *Al*, auch viel *Mn*, weshalb die METAL & THERMIT CORP. (*A. P.* 1 609 969/70 [1923]) silicothermisches Verfahren mit hochprozentigem *Fe-Si* als Reduktionsmittel empfiehlt; das *Si* reduziert das *Mn* nicht mit. Das gleiche ist in den Patenten von SKELLEY, MERSON und CONTINUOUS REACTION CO. LTD. geschützt (*E. P.* 184 843 [1921]; *A. P.* 1 437 271/72 [1922]; *F. P.* 552 520/21 [1922]; *D. R. P.* 421 153), nebst Zugabe von $NaNO_3$ als Oxydationreagens. Technisch wichtig ist dagegen die Reduktion der Wolframerze mit Kohle im elektrischen Ofen.

Wolframstahl hat man schon im Altertum unbewußt hergestellt, jedenfalls hat DUC DE LUYNES (1844) in den echten Damaststählen (Woozstahl) und in indischen Stählen Wolfram nachgewiesen. 1784 haben GEBRÜDER ELHUYAR (Mémoires de l'Acad. Toulouse **2**, 152 [1785]), 1834 BERTHIER (*Ann. chim. Physique* **41** [1834]) *W-Fe*-Legierungen hergestellt; letzterer fand in seinem Metall 40 bis 78% *W*, 16–63% *Fe* und 3–6% *Mn*. 1856 fügte KÖLLER seinem Spezialstahl Wolfram beim Puddeln zu, 1857 auch OXLAND ein 30%iges *FeW*. 1859 stellte es MUSHET her und nahm Patente auf die Zugabe zum Eisen. 1860 reduzierte BERNOUILLI (*Poggendorf Ann.* [4] **21**, 581 [1860]) *W* aus Erzen durch den in geschmolzenem Eisen befindlichen Kohlenstoff. LEQUEU (*Compt. rend. Acad. Sciences* **58**, 967 [1866], **64**, 619 [1867], **68**, 592 [1869]) stellte 1863 *Fe-W* von 10% in der BESSEMER-Birne für Fr. 4,50 das Kilogramm her. Die erste Herstellung im industriellen Maßstabe stammt von der Firma BIERMANN in Hannover; dort wurde Scheelit oder Wolfram mit Eisen, Holzkohle, Glas und Quarz im Tiegel verschmolzen, SiO_2 zwecks Verschlackung des Kalkes. Es folgten die Firmen KNIESCHE und ROSSWEIN, USINES DU BANCAN ET DE TERRENOIRE um 1892. Die Produkte enthielten etwa 30% *W*, bis 41% *Mn*, bis 6% *C*, < 0,6% *Si* und < 0,04% *P* und *S*.

Die Literatur über die Herstellung des *Fe-W* im elektrischen Ofen ist sehr spärlich, verständlicherweise, weil sie, so einfach sie aussieht, voll kleiner Fabrikationstricks steckt, die keine Firma verrät. Die einzige authentische Mitteilung stammt von der LONZA A. G. in der I. Aufl. der Enzyklopädie (Bd. **XII**, 103), mit Einverständnis der Firma von DANNEEL mitgeteilt. Neuerdings hat auch COUTAGNE in seinem Buch La fabrication des Ferro-Alliages, S. 414, ausführliche Mitteilungen gemacht. Ferner findet man einige, jedoch zum Teil nicht allzu sichere Angaben bei DAILEY (Inst. Amer. Chem. Engin. **13**, 245 [1919]), WAHL (Proc. of Frankl. Inst. **1892**, 470), HADFIELD (Journ. Iron a. Steel Inst. **64**, 14 [1904]), MENNICKE, Metallurgie des Wolframs; s. ferner DEFACQZ (*Ann. chim. phys.* [7] **22**, 239 [1901]), NEUMANN (*Ztschr. Elektrochem.* **14**, 169 [1908]), WEISS (*Ztschr. anorgan. Chem.* **65**, 279 [1910]).

Von den Erzen kommen für die Herstellung nur Wolframit, $FeWO_4$, Hübnerit, $MnWO_4$, meist zusammen vorkommend, und Scheelit, $CaWO_4$, in Frage, während Ferberit, $FeO_2 \cdot FeWO_4$, weil er seltener ist, und das zinnhaltige asiatische Erz, weil das Zinn schwer zu entfernen ist, kaum verwendet werden. Reines $FeWO_4$ würde, vollkommen reduziert, eine Legierung von 76,7% *W* ergeben; unter Berücksichtigung der Gangart, die das Erz, da es konzentriert wird, in nur geringer Menge enthält, 70–75% *W*. Meist enthält das Erz aber *Mn*, das nicht mitreduziert werden darf, so daß man auf 80–85% *W* in der Legierung kommt. Das würde der Handelsvorschrift entsprechen, die außerdem < 0,5% *Mn*, < 0,5% *C* und < 0,5% *Si* vorschreibt. Die Amerikaner begnügen sich nach KENNEY (Trans. Amer. Inst. Min.-Engin. 1918) mit Metall von 70–75% *W* und < 1% *C*; die FERRO ALLOY CO. z. B. erzeugt *Fe-W* mit 75% *W*, 0,8% *C*, 4% *Si*, 0,5% *Mn*, 0,01% *S* und 0,02% *P*, die TUNGSTEN PRODUCTS CO. solches mit 85% *W* und 0,5% *C*; dort raffiniert man das Metall mit Erz und erhält eine Schlacke mit < 1% *W*. Durch Zugeben von etwas Scheelit oder Eisenerz kann man die Charge ziemlich genau auf 80% *W* einstellen. Durch den Scheelit kann man ferner den zur Verschlackung des SiO_2 in der Gangart nötigen Kalk zum Teil entbehren. Die Kohle muß nach der Analyse

des Erzes eingestellt werden (COUTAGNE gibt 25% mehr als Theorie), weil das Mn, das bis zu 50% in den im Handel vorkommenden Erzen des Eisens auftreten kann, nicht mitreduziert werden soll. Es ist überhaupt wertlos, irgend eine Chargenzusammensetzung zu nennen, wie es vielfach in der Literatur geschehen ist, denn die Charge wird der Erzanalyse angepaßt, ist auch abhängig von den in der Fabrikation anfallenden wolframhaltigen Nebenprodukten. Scheelit allein zu verarbeiten ist unpraktisch; ob das Verfahren der AMPÈRE-GESELLSCHAFT (NIESKE, *Ö. P.* 85254 [1919]; *E. P.* 147457 [1920]), die Zuschlag von Schwefel oder Schwefelkies neben Eisenoxyd empfiehlt:

$$CaWO_4 + Fe_2O_3 + SiO_2 + FeS + 7\,C + CaO = Fe_3W + CaS + 7\,CO + CaSiO_3,$$

im großen ausgeführt wird, ist nicht bekannt, wiewohl das Verfahren Energie gegenüber anderen ersparen soll. Die Verschlackung des CaO geschieht einfacher mit Quarzzuschlag oder auch mit Bauxit; KEENEY setzt CaF_2 zu.

Die meisten elektrothermischen Prozesse sind zuerst mit Blockbetrieb ausgeführt worden; doch hat man stets fieberhaft nach Abstichverfahren hingestrebt, beim Ferrowolfram ohne Erfolg.

Die LONZA A. G. dürfte mit folgender Erklärung für die Mißerfolge recht haben. Aus der im Ofen ziemlich dünnflüssig werdenden Charge wird durch die Kohle zuerst das W reduziert und sammelt sich in schwammiger Form auf dem Boden, wo man stets hochprozentiges, schlecht durchgeschmolzenes Fe-W findet. Auf ihm sammelt sich darauf das nun reduzierte Eisen in flüssiger Form, mit dem sich das aus der nächsten Charge fallende Wolfram legiert bis zu teigiger Konsistenz. Darnach kommt aus dieser Charge wieder Eisen, flüssig mit wenig Wolfram, bleibt bis zur nächsten Charge flüssig u. s. f. Wollte man abstechen, so würde nur die wolframarme flüssige Eisenschicht, gewöhnlich mit 10—15% W, ablaufen, das wolframreiche teigige Metall im Ofen bleiben. Man könnte die Verflüssigung mit hoher Wärmekonzentration erzwingen, doch wird das Wolfram bei sehr hohen Temperaturen schon merklich flüchtig.

Um das von den Abnehmern verlangte gleichförmige Aussehen des Metalles zu erreichen und ihre scharfen Bedingungen zu erfüllen, bedarf es einer sehr sorgfältigen Ofenführung; dazu kommt, daß man auf eine gute Ausbeute wegen des hohen Preises des Metalles sehen muß; denn man darf, um konkurrenzfähig zu bleiben, zwischen dem Ankauf des Erzes und dem Verkauf des Metalles unter keinen Umständen mehr als 4% W verlieren, Analysenfehler eingeschlossen. Da es nicht leicht ist, auf 0,5% C herunterzukommen (der Handel hat in neuerer Zeit sich zu höheren C-Gehalten bequemt), hat man hie und da das Metall in einem 2. Arbeitsgang mit Ferberit (reines $FeWO_4$ ohne Mn) raffiniert. Wolfram erniedrigt die Löslichkeit des C im Eisen, so daß man noch bei Überschuß von Reduktionskohle nicht über 3—4% C kommt; zu wenig C gibt zwar ein C-armes, aber auch ein an W zu hochprozentiges Metall, das schlecht durchgeschmolzen bleibt und blasig aussieht; auch bleibt zu viel W unreduziert. Sehr genaue Dosierung bezüglich elektrischer Leistung im Ofen und bezüglich Kohlezuschlag gibt aber gut geschmolzenes Metall von 79—82% W und 0,5% C; ein Durchschmelzen der anfallenden Schlacke mit weiterem C-Zuschlag in einem besonderen Schlackenofen rettet dann die gute Ausbeute.

In Frankreich (J. ESCARD s. Literatur) wurde anscheinend etwas anders gearbeitet. Aus 100 Tl. Wolframit mit 70% WO_3 und 250 Tl. Anthrazit mit 10% Asche wurde ein Fe-W erhalten mit 81% W, 11,5% Fe, 3—7% Mn und 1,5—4% C. Dieses stark C-haltige Material wurde mit reinem Wolframit ($FeWO_4$) erhitzt, wobei der C des rohen carbidhaltigen Fe-W den Wolframit reduziert und ein Produkt mit 87,4% W, 0,38% C, 0,13% Si und 0,02% S und P entsteht. Wendet man Eisenoxyd und die nötigen Verschlackungsmittel an, so wird eine Legierung mit 80% W und 0,5% C erhalten.

Über Ofenkonstruktion und Ofenfüllung findet man begreiflicherweise keine authentischen Veröffentlichungen. Die Firma LONZA A. G. in Basel, die seit 1911 Ferrowolfram regelmäßig herstellt, stellte nachstehende Angaben freundlichst zur Verfügung. Die Öfen sind selbstangefertigte fahrbare große Kohlenstofftiegel mit Stromanschluß; die zweite Elektrode hängt von oben in den Tiegel hinein. Der Ofen wird mit etwas Schlacke vom vorigen Betriebe angefahren und dann portionsweise mit der genauen Mischung von Erz und Zuschlägen nebst Kohle und Schlackenmetall aus den Schlackenofen beschickt, wobei jede Portion von etwa

200—250 *kg* Mischung für sich gar gekocht wird. Der Ofen läuft mit 60—70 *V* und 6000—7000 *Amp.*, also etwa 400—500 *kW*. Am besten chargiert man 2stündig, so daß der Ofen in 24^h 2800 *kg* Mischung erhält und einen Block von etwa 1500 *kg* liefert. Der Ofen wird ausgefahren und durch einen neuen ersetzt. Durch das Ausheben des Blockes werden die Ofenwände natürlich stark mitgenommen; man hat aber Mittel und Wege gefunden, daß dies nur einen Teil des Ofentiegels trifft, der sich verhältnismäßig leicht ersetzen läßt.

Die Schlacke geht nach Zerkleinerung in den Schlackenschmelzofen mit Metall- und Schlackenabstich. Die Schlacke hat noch 3—5% *W* und wird mit *CaO* verschmolzen zum Binden des *Mn*, sie liefert *Fe-W* von 50% *W* mit 5—15% *Mn*; das Schlackenmetall wird ausgesucht, das *Mn*-ärmere geht zurück in den Hauptofen, das schlechtere wird geröstet und chemisch aufgearbeitet. Die Endschlacke hat noch 0,2—0,5% *W* und wird verworfen.

Die Zerkleinerung der 50—60 *cm* breiten und 30—40 *cm* hohen Blöcke zu der handelsüblichen Stückgröße von 6—10 *cm* ist nicht einfach, es bedarf einiger Erfahrung. Die Ware wird mit der Hand oberflächlich sortiert, das schlecht durchgeschmolzene und dasjenige Material, dem die geübten Arbeiter allzu abweichende Zusammensetzung ansehen, kehrt zum Ofen zurück.

Die Kosten des Umschmelzens ohne Erzpreis lassen sich auf 450—550 M. für 1000 *kg* berechnen. Wert der Ware etwa 10 M. pro 1 *kg*, woraus man schon ersieht, daß gute Ausbeute wesentlicher ist als Ersparnis in den Schmelzkosten.

Verwendung. Ferrowolfram wird hauptsächlich für die Herstellung von Schnelldrehstählen verwendet, mit 14—25% *W*, meist 14—18%. Ihr Wert liegt darin, daß sie bis 600° ihre Härte nicht verlieren und selbst bei 700° 1^h lang zum Schnelldrehen gebraucht werden können; man kann mehr als 6 mal so schnell mit ihnen arbeiten als mit gewöhnlichen Kohlenstoffstählen. Die unzählbaren Rezepte für Stähle mit besonderen Eigenschaften, bei denen Wolfram beteiligt ist, können hier nicht aufgezählt werden. Bei der Herstellung der Stähle soll man nach Weitzenkorn (*Chem. metallurg. Engin.* **26**, 504 [1922]) kein reines Wolfram verwenden, sondern stets *Fe-W*, da es sich leichter in der Eisenschmelze löst. Fehlstellen entstehen leicht durch Ausseigern von Carbiden. Man muß, um das zu verhindern, bei hoher Temperatur ausschmieden.

Ferrozirkon. Die Zirkonerze, die in Frage kommen, enthalten 65—99% ZrO_2. Die aluminothermische Herstellung ist kaum zu einer industriellen Methode geworden, meist stellt man *Fe-Zr-Si* mit 35—40% *Zr*, 10—15% *Si* und 3—5% *Al* her, so die General Electric Co. (*A. P.* 1 562 041 [1918]) durch Reduktion von Zirkon im elektrischen Ofen mittels *Al*. McKee (*A. P.* 1 401 265 67 [1919 21]) verschmilzt *Fe* mit *Zr*-Erz ohne Flußmittel; das soll auch mit Zirkonsilicat zum Ziel führen, wenn man genug *Fe* nimmt, um auch das *Si* aufzunehmen. Die Reduktion mit Kohle soll nach Rare Metals Reduction Co. (*D. R. P.* 335 887 [1920]) Legierungen mit 40—90% *Zr* ergeben können. Sicard (*A. P.* 1 374 037 38 [1920]) erzeugt seinen Zirkonstahl durch Verschmelzen von *Zr-Si* mit Stahl. Nach Donaldson (*A. P.* 1 565 280 [1921]) erhält man *Fe-Zr* durch Verschmelzen von ZrO_2 mit *FeS*; der *S* geht als SO_2 fort, der Rest wird durch Raffinieren mit *CaO*, $CaSO_4$ oder CaF_2 entfernt. Übrigens soll das *Zr* die Rotbrüchigkeit des Eisens, die schon durch 0,05% *S* erzeugt wird, aufheben; man setzt nach Becket (*E. P.* 202 279 [1923]) 0,15—0,5% hinzu, z. B. als Legierung, die *Zr*, *Fe*, *Ti* und *Si* enthält. Nach Weiss (*E. P.* 29376 [1910]) wirkt *Zr* als Desoxydationsmittel energischer als *V*, ebenso wie *Ti*. Es kann auch in kleinen Mengen größeren Zusatz von *Cr* und *Ni* ersetzen.

Wirtschaftliches. Die Einfuhr von Ferro-chrom, -wolfram, -titan, -molybdän, -vanadium mit einem Gehalt an Legierungsmetall von 20% oder darüber nach Deutschland betrug im Jahre 1928 2778,6 *t*; davon entfielen 1825 *t* auf Schweden, 458,3 *t* auf Norwegen und 320,3 *t* auf die Schweiz. Die Ausfuhr betrug 1861,5 *t*; davon 651 *t* nach der Tschechoslowakei, 256 *t* nach Rußland und 110 *t* nach den Vereinigten Staaten von Amerika.

Literatur: A. COUTAGNE, La fabrication des Ferro-Alliages. Paris 1924. – Sonstige Zeitschriftenliteratur, soweit solche nicht im Text erwähnt, s. z. B. J. ESCARD, Les alliages Ferrométalliques (*Rev. gén. Sciences pures appl.* **29**, 673 ff. [1918]). – ESCARD (*Ind. chimique* **6**, 30[illegible], 323 [1919]; **7**, 42 [1920]), Gestehungskosten im elektrischen Ofen und im Hochofen, Betriebsdaten, Vor- und Nachteile der Herstellungsmethoden, handelsübliche Legierungen u. s. w. – EVANS (*Ind. chimique* **7**, 42 [1920]), Gestehungskosten im elektrischen Ofen und im Hochofen, Betriebsdaten, theoretische Berechnungen, Vor- und Nachteile der beiden Darstellungsmethoden. – GOSROW (*Chem. metallurg. Engin.* **21**, 235 [1919]) und JOHN (ebenda **21**, 377), Elektrische Öfen zur Herstellung und Behandlung der Legierungen. – NOTHRUP (ebenda **21**, 258 [1919]), Die Induktionsöfen. – PARRAVANO (*Annali Chim. Appl.* **11**, 205 [1919]), Herstellung der desoxydierenden Legierungen. Literaturzusammenstellung. – ANDERSON (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **37**, 265 [1920]), Entwicklung der Industrie der Eisenlegierungen in Amerika während des Krieges. – PETERS (*Glückauf* **56**, 761, 793, 810, 835, 863, 905 [1920]) Metallurgie der Eisenlegierungen seit 1915. – BARTON (Foundry **53**, 70, 103, 150, 233, 272, 329, 359, 397, 439, 493, 519, 560, 612 [1925]), Betriebstechnische Vorschriften. *H. Danneel.*

Eisenpräparate. Trotz der außerordentlich großen Anwendung der Eisenpräparate ist die pharmakologische Kenntnis des Eisens ungewöhnlich gering gewesen, und erst die aufklärenden Arbeiten des Prager Pharmakologen STARKENSTEIN (*Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 2575) haben der bisherigen Unsicherheit in der therapeutischen Verwendung des Eisens ein Ende gemacht. STARKENSTEIN zählte nicht weniger als 650 verschiedene Eisenpräparate, und auf Grund seiner Untersuchungen ist folgende Einteilung vorzunehmen:

A. Eisenverbindungen, in denen das Eisen anorganisch gebunden ist. Eisen ist direkt oder nach Hydrolyse durch Schwefelammonium oder Hämatoxylin nachweisbar, also in rein anorganischer Verbindung oder durch Sauerstoffbrücken einem organischen Komplex angegliedert.

a) Eisenmetall, elementares Eisen: 1. krystalloid oder amorph, wird im Magen zu Ferrochlorid; 2. kolloidal, wird nur für intravenöse Darreichung verwendet, bleibt unverändert, wirkt wie jeder andere kolloidale Stoff, also ohne Eisenwirkung;

b) einfache anorganische Eisenverbindungen.

I. Ferrosalze: 1. mit anorganischem Anion, in Lösung wenig haltbar, schon beim Lagern Umwandlung in basische Ferrisalze, die nicht mehr wasserlöslich sind, sondern durch Salzsäure zu Ferrichlorid gelöst werden. Daher enthalten sämtliche Pharmakopöeferropräparate auch basische Ferrisalze, die im Magen zu Ferrichlorid gelöst werden; 2. mit organischem Anion, es gilt das gleiche wie für diejenigen mit anorganischem Anion.

II. Einfache anorganische Ferriverbindungen: 1. Ferrioxyd bzw. Ferrihydroxyd: *a)* wasserunlöslich, wird im Magen zu Ferrichlorid gelöst; *b)* kolloidal, wird wasserlöslich durch Dialyse bzw. Schutzkolloide; 2. Ferrisalze: *a)* mit anorganischem Anion; *b)* mit organischem Anion, beide wirken eiweißfällend.

III. Ferro-Ferri-Gemenge.

B. Eisenverbindungen, in denen das Eisen organisch gebunden ist. Eisen direkt an Kohlenstoff bzw. Stickstoff gebunden, durch Kochen mit Salzsäure nicht nachweisbar. Nachweis erst nach Oxydation der Verbindung.

a) Ferrocyanwasserstoffsäuren;

b) Hämatin und seine Derivate.

C. Komplexe Eisenverbindungen. Unter diesen sind zahlreiche, wie z. B. citronensaures, äpfelsaures und weinsaures Eisen, eigentlich Ferro- bzw. Ferriverbindungen mit organischem Anion, unterscheiden sich von diesen dadurch, daß sie bei dem p_H des Organismus in komplexe Eisenverbindungen umgewandelt werden. Andere, wie Ferriammoniumcitrat, Ferrum citricum ammoniatum, Ferrum citricum chiniatum u. a., stellen bereits komplexe Verbindungen dar.

Von den anorganischen Eisenverbindungen zeigen nur die Ferrosalze mit anorganischem und organischem Anion eine Wirkung des Eisenkations, während die entsprechenden Ferriverbindungen pharmakologisch unwirksam sind. Die organischen Eisenverbindungen sind ebenfalls wirkungslos, wobei die pharmakologische Wirkung

sich nur auf die sog. aktive Eisenwirkung bezieht, die vom Organismus für die katalytischen Funktionen des Eisens als lebenswichtig erforderlich ist. Für den Hämoglobinaufbau dagegen scheint der Organismus Eisen jeder Art verwenden zu können.

Arsentriferrol. *D. R. P.* 258 297: jodhaltiges paranucleinsaures Eisen.

Blaudsche Pillen (Pilulae ferri carbonici Blaudii), aus Eisensulfat und Kaliumcarbonat.

Eisenalbuminatlösung (Liquor Ferri albuminati), braune Flüssigkeit mit etwa 0,4% *Fe.*

Eisen-Elarson (*I. G.*) ist chlorarsinobehenolsaures Strontium, 1 Tabl. = ½ *mg As* und 30 *mg* Ferrum reductum.

Eisenphytin (*Ciba*), gesättigtes kolloidales Eisensalz der Inosithexaphosphorsäure ($C_6H_{12}O_{27}P_6Fe_4$) mit einem Eiweißschutzkolloid (*D. R. P.* 254 489). Pillen zu 0,15 *g* Eisenphytin oder Granulen mit Schokolade. Zur kombinierten Eisenphosphortherapie.

Eisen-Somatose (*I. G.*) ist Somatose (wasserlösliche Fleischalbumose) mit 2% Eisen in organischer Bindung. Anwendung als Kräftigungsmittel.

Eisentropon (TROPONWERKE, Köln-Mülheim), Eiseneiweißpräparat mit 2,6% Eisen. Auch mit Arsen; 1 Tabl. = 1 *mg As.*

Eisenzucker (Ferrum oxydatum cum saccharo, Eisenoxydsaccharat), wird erhalten durch Lösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in einem Gemisch von Zucker und wenig Natronlauge. Ausführliche Angaben über die technische Herstellung s. F. CHEMNITIUS, *Chem.-Ztg.* **51**, 121 [1927]. Rotbraunes, nach Eisen schmeckendes, in Wasser lösliches Pulver mit etwa 3% *Fe*; auch Sirupus ferri oxydati.

Ferratin (*Boehringer*) ist ferrialbuminsaures Natrium. Es wird gewonnen nach *D. R. P.* 72168 bzw. 74533 durch Behandeln von Hühnereiweiß mit Kaliumferritartrat und Erhitzen des gewonnenen Ferrialbuminates mit Natronlauge. Braunes, in Wasser lösliches Pulver mit 6% *Fe.*

Ferratose (*Boehringer*) ist eine 5%ige Lösung von Ferratin.

Ferrolactat, Ferrum lacticum, milchsaures Eisen, grünlichweißes, in Wasser lösliches Pulver mit etwa 19% *Fe.*

Ferrum reductum, reduziertes Eisen, graues, glanzloses Pulver, in Pillen von 0,05—0,1 *g.*

Metaferrin (LECINWERK DR. LAVES, Hannover), kolloidales Eiseneiweißphosphat mit 10% *Fe* und 3% Phosphorsäure. Wird nach *D. R. P.* 237 713 durch Einwirkung von Metaphosphorsäure und Ferrisalzen auf verdautes Casein gewonnen. Gelblichbraunes Pulver. Tabl. zu 0,25 *g*. Spezialformen sind Arsen-Metaferrin, Jod-Metaferrin, in löslicher Form als Metaferrose, Arsen-Metaferrose, Jod-Metaferrose. *Dohrn.*

Triferrin (*Knoll*), paranucleinsaures Eisen, nach *D. R. P.* 114 273 ein *P*- und *N*-haltiges Eisenpräparat aus Caseinverdauungsgemischen, indem das filtrierte Verdauungsgemisch mit 5% Ferriammoniumsulfat versetzt wird. Im Magen unlöslich, im Darm löslich. Enthält 21% Eisenoxyd und 2,5% Phosphor. Liquor Triferrini. Enthält Arsen und paranucleinsaures Eisen (s. S. 369).

Eisensilicide s. Eisen und Silicide.

Eisenverbindungen. Eisen bildet 3 Reihen von Verbindungen, die sich auf die Oxyde FeO_3, Fe_2O_3 und FeO zurückführen lassen. Die höchste Verbindungsstufe entspricht einem Säureanhydrid. Die von diesem abgeleiteten Salze der Eisensäure, der Formel FeO_4Me_2 entsprechend, gleichen denen der Chromsäure und Mangansäure, sind aber viel weniger beständig. Über Ferrate s. *Chem. Ztrlbl.* **1921**, III, 853; **1926**, I, 336; **1927**, I, 2052. Das Ferroion ist im reinen Zustande nahezu farblos. Die meisten Salze, welche Ferroion enthalten, zeigen eine grünliche Färbung, die gewöhnlich als die des Ferroions angesehen wird; indessen scheint sie zum

größten Teil durch die Gegenwart einer Spur Ferriion veranlaßt zu sein, da zwischen beiden dunkelgefärbte Verbindungen vorhanden sind, die bereits in geringster Menge die grüne Färbung hervorbringen. Ferrosalze kann man leicht durch Bromwasser, Salpetersäure, Kaliumchlorat und Salzsäure zu Ferrisalzen oxydieren, letztere umgekehrt durch Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, schweflige Säure, Quecksilber (*Chem. Ztrlbl.* **1922**, IV, 213) u. s. w. zu ersteren reduzieren (E. MÜLLER, *Ztschr. Elektrochem.* **14**, 76 [1908]; W. F. GREEN, *Journ. physical Chem.* **12**, 389 [1908]). Die Cyanide $Fe(CN)_2$ bzw. $Fe(CN)_3$ bilden mit 4 bzw. 3 *Mol.* Cyankalium Doppelverbindungen, in denen sowohl das Eisen wie das Cyan maskiert ist, d. h. durch die üblichen Ionenreagenzien nicht nachgewiesen werden kann. *Fe* und *CN* haben sich hier zu einem komplexen Ion, dem 4wertigen Ferrocyan bzw. dem 3wertigen Ferricyan, vereinigt (s. Cyanverbindungen, Bd. **III**, 594). Über die Pharmakologie der Eisenpräparate s. *Chem. Ztrlbl.* **1922**, I, 213, 769 und **1924**, I, 2926, sowie Bd. **IV**, 322. Über die katalytische Wirkung der Eisensalze s. *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 2560, 2762.

Eisen gehört zu den lebensnotwendigen Elementen. Es ist in allen tierischen und pflanzlichen Zellen enthalten, u. zw. in komplexer Bindung an organische Gruppen. Nach WARBURG beruht die Oxydation in der lebenden Substanz auf einer Anlagerung von O_2 an dieses komplex gebundene *Fe*. Es entsteht ein Peroxyd

$$R:Fe + O_2 \rightleftarrows R:Fe\langle{}^{O}_{O}|$$

das den Sauerstoff in aktiviertem Zustande (atomistisch) abgibt, u. zw. wahrscheinlich nur an *H*. Auf die eisenhaltigen Blutfarbstoffe sei ebenfalls hingewiesen. Vgl. auch OPPENHEIMER, Lehrbuch der Chemie. 2. Aufl. 1928.

Nachweis des Eisens. *a)* in der Ferroform:

1. Ammoniumsulfid fällt bei Gegenwart von Alkali schwarzes Schwefeleisen, das an der Luft langsam zu Ferrosulfat oxydiert wird. Die Reaktion wird durch Weinsäure nicht verhindert.

2. Rotes Blutlaugensalz gibt mit Ferrosalzlösungen einen blauen Niederschlag, der in verdünnten Säuren unlöslich ist, durch Alkalien jedoch unter Abscheidung von Ferrihydroxyd zersetzt wird.

Auch Verbindungen des 3wertigen Eisens geben mit Ammoniumsulfid den beschriebenen Niederschlag.

b) in der Ferriform am besten durch folgende Reaktionen:

1. Gelbes Blutlaugensalz fällt aus schwach salzsaurer Lösung einen blauen Niederschlag (Berlinerblau).

2. Eine Lösung von Kaliumrhodanid gibt mit schwach sauren Eisensalzlösungen eine dunkelrote Färbung, die beim Schütteln mit Äther in die ätherische Lösung übergeht. Weinsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Mercurisalze verhindern die Reaktion. Der störende Einfluß der organischen Säuren kann durch viel Salzsäure wieder aufgehoben werden. Über die colorimetrische Bestimmung des $Fe^{\cdots}$ mit Rhodankalium s. LUCHS und FRIEDENTHAL (*Chem. Ztrlbl.* **1911**, I, 1717) und DURAND und BAILEY (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, III, 547).

Will man das Eisen in komplexen Salzen (z. B. Cyanverbindungen) nachweisen, so muß man diese vorher durch Abrauchen mit *konz.* Schwefelsäure zerstören.

Bestimmung des Eisens. 1. Gewichtsanalytisch. Man erhitzt die Lösung, welche keine organische Substanz, keine Phosphorsäure und keine durch Ammoniak fällbaren Metalle enthalten darf, auf etwa 70° und fällt das Eisen tropfenweise mit 10%iger Ammoniumhydroxydlösung. Das Eisenhydroxyd wird als Fe_2O_3 zur Wägung gebracht.

2. Maßanalytisch. *a)* Man reduziert das Eisen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zu Ferrosalz und titriert mit $^n/_{10}$-Kaliumpermanganatlösung bis zur Rosafärbung. 1 cm^3 $^n/_{10}$-$KMnO_4$-Lösung entspricht 0,00559 *g Fe*.

Ist Salzsäure in der Lösung, so gibt man vor der Titration etwa 20 cm^3 einer 10%igen Manganosulfatlösung hinzu, um die Einwirkung des Permanganats auf die Salzsäure zu verhindern. Hat man neben dem Ferrosalz auch das Ferrisalz zu bestimmen, so geschieht dies in einer Probe direkt mit Permanganat; in einer zweiten Probe reduziert man und bestimmt dann den Gesamteisengehalt.

b) Bestimmung des Eisens durch das Zinnchlorürverfahren. Liegt das Eisen als Ferrichlorid vor, so kann man es durch eine Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt nach der Gleichung $2\,FeCl_3 + SnCl_2 = 2\,FeCl_2 + SnCl_4$ zu Eisenchlorür reduzieren. Man benutzt dieses Verfahren vornehmlich zur Bestimmung des Eisens in solchen Substanzen, in denen es, wie z. B. in den meisten Rot- und Brauneisenerzen, ausschließlich in der Ferriform vorliegt. Den Überschuß an Zinnchlorür titriert man mit $^n/_{10}$-Jodlösung zurück: $SnCl_2 + 2\,HCl + 2\,J = SnCl_4 + HJ$.

c) Bestimmungen des Eisens nach dem REINHARDTschen Verfahren. Man reduziert das Eisen mit einer unbekannten Lösung von Zinnchlorür, gibt dann Quecksilberchloridlösung hinzu, um den

Überschuß an Zinnchlorür unschädlich zu machen und titriert dann das Eisen, ohne zu filtrieren, mit Kaliumpermanganatlösung.

Über die Analysenverfahren der Roh-, Zwischen- und Fertigprodukte des Eisenhüttenbetriebes s. Eisen, S. 291.

Eigenschaften der wichtigsten Eisenverbindungen.

Eisenacetat s. Essigsäure.

Eisenalaune. Technisch wichtig sind besonders der Eisenkalialaun, $K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$, und der Eisenammoniakalaun, $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$. Man stellt sie aus dem Eisenvitriol dar, indem man die schwefelsaure Lösung dieses Salzes mit Salpetersäure zu Ferrisulfat oxydiert und die entsprechende Menge Kalium- bzw. Ammoniumsulfat zusetzt. Der Eisenammoniakalaun verliert an der Luft allmählich 18 *Mol.* Wasser und verwandelt sich dabei in ein beständiges weißliches Produkt, das in kaltem Wasser schwer löslich ist. Die Eisenalaune bilden farblose bis blaßviolette, oktaedrische Krystalle, leicht löslich in Wasser, die in der Färberei und in der chemischen Analyse verwendet werden.

Der technische Eisenammoniakalaun soll mindestens 11,4% *Fe*, 32,5% SO_3, keine Ferroverbindungen und keine freie Säure enthalten.

Eisenbromür, $FeBr_2$, ist ein Zwischenprodukt bei der Fabrikation von Bromsalzen (s. Bd. **II**, 681).

Eisencarbonyle. Es existieren die Verbindungen Eisen-tetracarbonyl, $Fe(CO)_4$, Eisen-pentacarbonyl, $Fe(CO)_5$, und Eisen-nonacarbonyl, $Fe_2(CO)_9$, von denen nur die Penta-Verbindung technisches Interesse hat.

Das Eisen-tetracarbonyl (DEWAR und JONES, *Proceed. Roy. Soc. London* **76**, 1558 [1905]; **79**, 66 [1907]; FREUNDLICH und CUY, *B.* **56**, 2265 [1923]; FREUNDLICH und MALCHOW, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **141**, 317 [1924]) bildet grüne Krystalle, das Eisen-nonacarbonyl (dieselben sowie SPEYER und WOLF, *B.* **60**, 1424 [1927]) gelbe Krystallschuppen, die begierig Sauerstoff absorbieren.

Eisen-pentacarbonyl ist in reinem Zustande eine fast wasserhelle Flüssigkeit vom *spez. Gew.* 1,494 bei 0°, die sich im Lichte unter Verfärbung zersetzt, Kp_{764} 102,7°, Erstarrungspunkt − 20°. Leicht löslich in Benzol, Benzin, Äther u. s. w., unlöslich in Wasser. Es wurde von MOND und QUINCKE (*Chem. News* **63**, 301; **64**, 20 [1891]) und BERTHELOT (*Compt. rend. Acad. Sciences* **112**, 1343 [1891]) in kleinen Mengen hergestellt und untersucht. Es reduziert Nitrobenzol zu Anilin, Ketone zu Alkoholen (*I. G., D. R. P.* 441 179). Durch Bestrahlen mit Sonnenlicht oder mit Kohlenbogenlampe zersetzt es sich leicht unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Bildung von $Fe_2(CO)_9$. Beim Behandeln mit HCl in Toluollösung wird es in Toluylaldehyd verwandelt (H. WOLF, *B.* **61**, 1766 [1928]).

Die technische Herstellung wurde von der *I. G.*, insbesondere von MITTASCH und C. MÜLLER, durchgeführt (*D. R. P.* 428 042, 436 369, 440 770, 442 718, 447 130, 447 466, 447 523, 447 647, 448 036, 449 738). Sie beruht in der Hauptsache darin, daß in druckfesten Behältern feinverteiltes Eisen bei 150−200° mit CO unter Druck derart behandelt wird, daß das austretende Gas so viel $Fe(CO)_5$ enthält, daß der größte Teil durch gewöhnliche Kühlung des austretenden Druckgases flüssig abgeschieden und das Restgas wieder zurückgeführt wird.

Man hat versucht, die Eisencarbonyle durch Zusätze (z. B. Azofarbstoffe) lichtbeständig zu machen (*BASF*, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1067). Sind Carbonyle im Leuchtgas, Ölgas u. s. w. enthalten, so erhalten die damit gespeisten Glühkörper einen roten Eisenoxydbeschlag, der die Leuchtkraft herabsetzt (*Gas- und Wasserfach* **65**, 145). Nach dem *D. R. P.* 407 085 der *BASF* werden Eisencarbonyle dadurch aus Gasen entfernt, daß diese mit poröser Kohle behandelt werden, die mit Chromsäure oder Chromatlösung getränkt ist.

Verwendung. Das Pentacarbonyl wird von der *I. G.* (*D. R. P.* 448 620) klopfenden Benzinen für den Gebrauch in Motoren hinzugefügt (Motalin).

Schon 0,1—0,2% können die Klopfwirkung beseitigen. Eine Mischung von gleichen Volumteilen Benzin und Eisen-pentacarbonyl führt den Namen Motyl. Von besonderem Interesse ist das durch Zersetzung des Carbonyls hergestellte Carbonyleisen. Eine bestimmte Art dieses Eisens wird zur Herstellung von Massekernen für Pupinspulen verwendet (*Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 588, 832). Durch geregelte Verbrennung des Eisencarbonyls erhält man eine wertvolle, sehr ausgiebige Eisenoxydfarbe, die als Lederlackfarbe und als Poliermittel Verwendung findet. Wird dieses Eisenoxyd einem geschmolzenen Gußeisen von z. B. $C = 0,5\%$ zugesetzt, so verringert sich der Kohlenstoffgehalt innerhalb weniger Minuten auf 0,015% (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 632).

Literatur. A. MITTASCH, Über Eisencarbonyl und Carbonyleisen. *Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 832.

Eisenchloride. *a)* Eisenchlorür, $FeCl_2$, wird durch Überleiten von Chlor oder besser Chlorwasserstoff über glühende Eisenspäne erhalten. Auch die Reduktion von Eisenchlorid im trockenen Wasserstoffstrom sowie das Erhitzen des wasserhaltigen Eisenchlorürs mit Salmiak führt zu wasserfreiem Salz. Dieses bildet weiße, seidenglänzende Nadeln, die bei Rotglut schmelzen und bei stärkerem Erhitzen in Form 6seitiger Blättchen sublimieren. Es addiert 6 *Mol.* Ammoniak. Erhitzt man die dabei entstehende weiße Verbindung $FeCl_2 \cdot 6\,NH_3$ auf etwa 450°, so entsteht Eisennitrid (GIRARDET, *Chem. Ztrlbl.* **1911**, I, 291). Das blaßgrüne technische Produkt enthält 96% $FeCl_2$.

Eine wässerige Eisenchlorürlösung erhält man durch Auflösen von Eisen in Salzsäure bei Luftabschluß. Dampft man die Lösung bei Ausschluß des Luftsauerstoffs ein, so scheiden sich blaugrüne, monokline Prismen von $FeCl_2 + 4\,H_2O$ aus. Diese lösen sich leicht in Wasser — 68,5 *g* bei 20° in 100 H_2O — und Alkohol auf. Ferrochlorid bildet mit vielen anderen Metallchloriden gut krystallisierte Doppelsalze, von denen besonders das Kaliumsalz $FeCl_2 \cdot 2\,KCl + 2\,H_2O$ zu erwähnen ist. Eisenchlorür wird in der Medizin gebraucht. Auch benutzt man es als Absorptionsmittel für NO (MORRIS, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 3021). Das wasserhaltige technische Produkt enthält 61,2% $FeCl_2$.

b) Eisenchlorid, $FeCl_3$, entsteht in der Glühhitze aus Eisen oder Eisenchlorür bei Einwirkung von überschüssigem, trockenem Chlor. Auch durch Behandlung von Eisenoxyd mit HCl-Gas bei 500° kann es als Sublimat erhalten werden. Nach dem *D. R. P.* 192591 (H. SCHRÖDER) werden Tonerdeeisenphosphate mit Rohcarnallit und Magnesiumchlorid erhitzt, worauf zuerst Aluminiumchlorid und bei höherer Temperatur Eisenchlorid sublimiert; jedoch hat das Verfahren keinerlei technisches Interesse. Technisch wird die Verbindung stets aus Eisenfeilspänen mit Chlor dargestellt. Die Operation wird in eisernen Röhren ausgeführt, die zum Teil an der Reaktion teilnehmen.

Wasserfreies Eisenchlorid bildet dunkelgranatrote, grünschimmernde, metallglänzende, hexagonale Tafeln, die schon bei 100° etwas flüchtig sind. Die Dampfdichte entspricht bei 400° der Formel Fe_2Cl_6, bei über 750° der Formel $FeCl_3$. Eisenchlorid sublimiert in grünbraunen, 6seitigen Schuppen, die an der Luft zu einer braunen Flüssigkeit zerfließen und sich leicht in Wasser, Alkohol und, bei Gegenwart von Salzsäure, in Äther, ferner auch in Benzol und Toluol lösen. *Schmelzp.* 301°. Nach W. SPRING (*Bull. Soc. chim. Belg.* [3] **34**, 255 [1897]) hat Eisenchlorid die Strukturformel $Fe_2Cl_4 \cdot Cl_2$, die auch durch Leitfähigkeitsmessungen (W. JUFEREFF, *Ztschr. anorgan. Chem.* **59**, 82 [1908]) bestätigt wird.

Die Verbindung bildet nach B. ROOZEBOOM (*Ztschr. physikal. Chem.* **10**, 477 [1892]) Hydrate mit 12, 7, 5 und 4 *Mol.* Wasser (bezogen auf 2 *Mol.* $FeCl_3$). Bei gewöhnlicher Temperatur ist das reingelbe, monokline $FeCl_3 + 6\,H_2O$, das bei 37° schmilzt, beständig. Bei 20° sind 91,8 *g* $FeCl_3$ in 100 *g* Wasser gelöst. Das Heptahydrat schmilzt bei 32,5°, das rotbraune Pentahydrat bei 56° und das hellrotbraune Tetrahydrat bei 73,5°. Das System $FeCl_3 - Fe_2O_3 - H_2O$ beschreibt BAUR (*Ztschr. Elektrochem.* **32**, 428).

In den Handel kommt Eisenchlorid als wasserreichstes Hydrat, gelbe, krystallinisch erstarrte Blöcke oder Tafeln, ferner in *konz.* Lösung. Das Produkt wird meist aus Eisenchlorürlösung durch Behandlung mit Chlor, Wasserstoffsuperoxyd oder durch Oxydation von $FeCl_2$ mit Salpetersäure bei Anwesenheit von Salzsäure dargestellt. Seltener gewinnt man es aus Eisendrehspänen durch Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Wasser oder durch Auflösen von Eisenoxyd in technischer Salzsäure (21° *Bé*).

Die technische Herstellung beschreibt F. CHEMNITIUS (*Chem.-Ztg.* **50**, 710 [1926]). Eisendrehspäne oder kleinere Eisenteile werden in Tontöpfen von 1000 – 1200 *l* Inhalt in Salzsäure mit nicht zu hohem Gehalt an Schwefelsäure (nicht über ³/₄ %) gelöst, wobei Sorge zu tragen ist, daß *Fe* stets im Überschuß und keine freie *HCl* am Schluß der Reaktion vorhanden ist. Nach 4—5 Tagen ist die Säure aufgebraucht (Prüfung mit Glasstab, der mit NH_3 befeuchtet ist). Die Ferrochlorürlösung wird in einen Eisenkasten von 3 – 4 m^3 Inhalt abgelassen, durch Zusatz von Bariumchloridlösung die H_2SO_4 ausgefällt und mittels Leinwandbeutels das $BaSO_4$ abfiltriert. Die Chlorierung findet in Tontourills von 250 *l* Inhalt statt, die hintereinander geschaltet und etagenförmig aufgestellt sind. Die Tourills sind mit Entlüftungshähnen versehen. Wenn mit Ferricyankalium kein $FeCl_2$ mehr nachweisbar ist, wird das erste Tourill entleert, der Inhalt des zweiten in das erste abgelassen und das dritte frisch beschickt u. s. w. Das Eindampfen geschieht in Steinzeugschalen auf dem Dampfbad und dauert etwa 48h. Hat der Rückstand das *spez. Gew.* 1,659 bei 25°, so leitet man noch etwas *Cl* ein und läßt ihn dann warm in Tonsatten von 10 *l* ab, rührt nach 24h mit einem Glasstab um, worauf alsbald Krystallisation erfolgt. Der Krystallkuchen kann durch Einstellen der Schalen in warmes Wasser leicht losgelöst werden. Das Produkt enthält 20,7% *Fe*.

Die wässerige Lösung des Ferrichlorides ist stark hydrolytisch gespalten. Sie löst Eisen als Chlorür und nimmt auch Eisenhydroxyd in großen Mengen auf. Beim Eindampfen zur Trockne zersetzt sie sich unter Bildung von Oxychlorid und Salzsäure, während ein Teil als Chlorid sublimiert. Bei Gegenwart von organischen Substanzen, wie Oxalsäure, Weinsäure, Kohle, wird Eisenchlorid in wässeriger Lösung bei Belichtung reduziert (A. TINGLE, *Journ. Amer. chem. Soc.* **31**, 461 [1909]; **32**, 540 [1910]). Formaldehyd liefert unter ähnlichen Versuchsbedingungen Glyoxal (A. BENRATH, *Journ. prakt. Chem.* **86**, 336 [1912]). Andere Oxydationswirkungen s. C. CERVELLO und C. VARVARO, *Chem. Ztrlbl.* **1912**, II, 410).

Eisenchlorid muß sich klar in Wasser lösen. Das technische Ferrichlorid soll höchstens 1% $FeCl_2$ und höchstens 0,1% *Cu* enthalten. Es darf mit Ferricyankalium keine Blaufärbung geben ($FeCl_2$!). Das Filtrat einer mit Ammoniak gefällten Probe darf nicht blau gefärbt sein (*Cu*!) und mit Schwefelammoniumlösung keinen Niederschlag geben (*Cu, Zn, Mn*!). Freies Chlor oder salpetrige Säure werden durch Bläuung von Jodkaliumstärkepapier, das man über die erwärmte Lösung hält, erkannt. Quantitativ ermittelt man den Gehalt zweckmäßig durch Titration mit Zinnchlorürlösung, den einer wässerigen Lösung auch durch Bestimmung des *spez. Gew.*

Wasserfreies Eisenchlorid dient bei Chlorierungen (s. Bd. **III**, 326) als Chlorüberträger, ferner – gleich dem Aluminiumchlorid – als Kondensationsmittel, so z. B. zur Kondensation von Alkyl- und Acylchloriden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen (M. v. NENCKI, *B.* **30**, 1766 [1897]; **32**, 2414 [1899]; ferner *Chem. Ztrlbl.* **1903**, II, 203; **1913**, I, 2103). Doch steht es an Wirkung dem Aluminiumchlorid fast immer nach. Die wichtigste Anwendung findet Eisenchlorid zur Chloration von Kupfer- und Silbererzen, als Oxydationsmittel in der Farbenindustrie, als Beizmittel in der Textilindustrie, zur Reinigung von Abwässern. In der Medizin dient es, meist in wässeriger, selten in ätherischer Lösung, zur Stillung kleiner Blutungen, da es Eiweiß zum Gerinnen bringt, zum Ätzen von wildem Fleisch u. s. w.

c) Eisenoxychlorid. Die Verbindung ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Diese entsteht leicht durch Digerieren von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in wässeriger Eisenchloridlösung, u. zw. löst sich ein aus Ferrichlorid dargestelltes Hydroxyd viel leichter als ein aus Ferrisulfat erhaltenes. Die Lösung (Liquor ferri oxychlorati) sieht dunkelrotbraun aus. Sie wird durch viele Säuren und Salze gefällt. Ihre Zusammensetzung ist schwankend. Vgl. auch SMITH-GIESY, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 1340. Es ist möglich, daß sie neben Eisenoxychlorid auch Eisen als komplexes Ion (Ferrichlorwasserstoffsäure) enthält. Anwendung in der Medizin.

Eisenchromat, Sideringelb, $Fe_2(CrO_4)_3$, s. Chromfarben, Bd. **III**, 392.

Eisennitrat (salpetersaures Eisenoxyd, Ferrinitrat, Eisenoxydnitrat), $Fe(NO_3)_3$, entsteht durch Auflösen von Eisenbohrspänen in Salpetersäure (*D* 1,185). Je nach der Menge der freien Säure oder der Konzentration der Lösung erhält man ent-

weder farblose Würfel, die 6 *Mol.* H_2O enthalten, oder monokline Prismen mit 9 H_2O. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser mit brauner Farbe. Beim Kochen der Lösung fällt basisches Salz aus. Das feste Handelsprodukt enthält 9 H_2O, ist von grauweißer Farbe (13% *Fe*, mindestens 38% N_2O_5). Die gleichfalls im Handel befindliche Lösung von salpetersaurem Eisen (Rostbeize), welche als Beize in der Baumwollfärberei Verwendung findet, enthält basisches Ferrisulfat, s. S. 332.

Eisenoxalat s. Oxalsäure.

Eisenoxyde. *a)* Eisenoxydul, Ferrooxyd, *FeO*, wird durch Reduktion des Eisenoxyds im Wasserstoffstrom oder Kohlenoxydstrom erhalten. Das System *Fe, FeO*, H_2, H_2O hat FERGUSON (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, III, 1144) untersucht. Oberhalb 527° ist Fe_3O_4 beständig. Vgl. auch RUEZ (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, III, 1598). Über die Zersetzung des *FeO* beim Erhitzen berichtet CHAUDRON (*Chem. Ztrlbl.* **1922**, III, 116; **1923**, II, 521; **1924**, II, 816). Auch durch Erhitzen des Ferooxalats im Stickstoffstrom entsteht Eisenoxydul; doch ist die Darstellung von reinen metallfreien Produkten sehr schwer. Es ist ein schwarzes, pyrophorisches Pulver, das keinen ausgesprochen ferromagnetischen Charakter besitzt. *Spez. Gew.* 5,9, *Schmelzp.* 1419°. Ferrooxyd ist eine starke Base, die mit Säuren wohldefinierte Salze bildet. Es ist als Elektrodenmaterial für Sammlerbatterien mit alkalischen Elektrolyten vorgeschlagen worden (C. HUBELL, *D. R. P.* 254 596). $Fe(OH)_2$ benutzt man als Mittel zum Entfernen des Sauerstoffs aus Wasser (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 507).

b) Eisenoxyd, Ferrioxyd, Fe_2O_3, kommt in der Natur als Eisenglanz, Eisenglimmer, Eisenglimmerschiefer (Itaberit), Roteisenstein, Glaskopf, Blutstein (Hämatit) vor. Es bildet sich stets beim Glühen von Eisenhydroxyd, Ferri- und Ferrosulfat (SCHRÖDER und STADELMANN, *D. R. P.* 113 706) sowie Ferrinitrat unterhalb 1200°. Ein sehr reines Produkt gewinnt man durch Erhitzen von feuchtem Ferrooxalat an der Luft. Nach W. GÜNTHER (*D. R. P.* 241 341) entsteht beim oxydierenden Verblasen von unreinem flüssigen Eisen reines Eisenoxyd, wenn man das Verblasen so lange fortsetzt, bis nur noch ein kleiner Rest von metallischem Eisen, der alle Verunreinigungen enthält, vorhanden ist. Über die Gewinnung aus Eisencarbonyl s. S. 326.

Ferrioxyd ist ein rotes Pulver vom *spez. Gew.* 5,1 und dem *Schmelzp.* 1565°. Es geht nach E. J. KOHLMEYER (*Chem. Ztrlbl.* **1913**, II, 341) bei etwa 950° in eine schwarze Modifikation über, sintert bei 1370° und erreicht den völlig weichen Zustand zwischen 1525—1600°. Es wird, namentlich im stark geglühten Zustande, durch Säuren sehr langsam angegriffen. Es ist im allgemeinen paramagnetisch (s. u.).

Aus Eisenoxyd bestehen fast alle roten Erdfarben (s. d., Bd. IV, 476), wie roter Bolus, Eisenmennige, Englischrot. Unter dem letzten Produkt verstand man ursprünglich nur das Eisenoxyd, welches bei der Fabrikation des Nordhäuser Vitriolöls in den Retorten zurückblieb. Erhitzt man fein gemahlenes Caput mortuum mit Kochsalz mehrere Stunden auf Rotglut, so erhält man sehr feine Farben, die alle Nuancen von rot bis tiefviolett zeigen und hoch im Preise stehen. Der Farbton ist umso dunkler (violetter), je höher Temperatur und Kochsalzzusatz gehalten werden und je länger der Glühprozeß dauert. Über 6% Kochsalz geht man nicht hinaus, 6—7stündiges Erhitzen ist fast stets ausreichend. Die Temperatur muß sorgfältig überwacht werden. Die Darstellung von Englischrot aus Alaunschlamm, früher eine wichtige Nebenfabrikation der Alaunwerke, hat in Deutschland und Österreich gänzlich aufgehört. Der Schlamm wurde einer mehrmaligen Schlämmung und Sortierung unterworfen, getrocknet und in Muffel- oder Flammöfen geglüht. Augenblicklich dienen Kiesabbrände, die beim Verbrennen von Pyriten zur Schwefelsäurefabrikation in großen Massen abfallen, zur Fabrikation von roten Farben. Die bläulich- und bräunlichroten Brocken, welche sehr verschieden hart und schwer sind, werden entweder frisch oder bereits abgelagert und vom Regen ausgelaugt gemahlen, oft auch geschlämmt und selten nochmals calciniert. Englischrot kommt in sehr zahlreichen Farbenabstufungen in den Verkehr. Es ist die billigste rote Anstrichfarbe der Technik, von großer Dauerhaftigkeit. Zum Anstreichen metallischer Gegenstände ist die Farbe weniger geeignet, weil ihr geringer Schwefelsäuregehalt mit der Zeit das Bindemittel zerstört und das Metall angreift. Dagegen ist Englischrot zum Anstreichen von Holzteilen u. s. w. sehr geeignet; es wird auch in der Tapetenfabrikation viel gebraucht.

Bei weitem das meiste Eisenoxyd wird hüttentechnisch auf Eisen (s. d.) verarbeitet. Außer zu Erdfarben dient es als Kontaktsubstanz, z. B. bei der Ammoniaksynthese (*Chem. Ztrlbl.* **1922**, IV, 1098), sowie bei der Vereinigung von schwefliger

Säure mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd (VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN IN MANNHEIM, *D. R. P.* 154 084). Als Katalysator für die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure dient außer Platin vorzugsweise Fe_2O_3 mit etwa 5% Bi_2O_3 (s. KREUL, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 1901 und Salpetersäure). Es wird ferner als Schmiermittel empfohlen (*I. G., D. R. P.* 445 116). Zur Fabrikation von Elektroden (s. Schwefelsäure) wird Eisenoxyd gebraucht. Gegen chemische Einflüsse widerstandsfähige Gefäße kann man aus geschmolzenem reinen Eisenoxyd darstellen (W. GÜNTHER, *D. R. P.* 237 736); ferner dient es als Polierrot u. s. w. Über den Einfluß von Eisenoxyd auf die Farbe des Glases s. *Chem. Ztrlbl.* **1922**, II, 688.

Mit den Oxyden anderer Elemente, z. B. Kupfer, Calcium u. s. w., bildet Eisenoxyd Verbindungen von salzartigem Charakter, Ferrite, die völlige Analoga des Ferroferrits (Eisenoxyduloxyds) darstellen und gleich diesem einen hohen Grad von Magnetisierbarkeit bei sehr geringer Leitfähigkeit zeigen. Sie finden bei der Herstellung elektrischer und magnetischer Apparate Verwendung. Besonders geeignet ist das Kupferferrit, das man durch Zusammenpressen von 1 Tl. Kupferoxyd und 2 Tl. Eisenoxyd bei hohem Druck und nachträgliches Erhitzen auf etwa 1000° herstellt. Zweckmäßig setzt man vor der Pressung noch ein zweites Ferrit zu, um die Leitfähigkeit noch weiter herabzusetzen, und gepulvertes Eisen, um die Permeabilität zu erhöhen (S. HILPERT, *D. R. P.* 226 347, 227 787, 227 788). Über Calcium- und Bariumferrite s. MARTIN (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 1780)

c) Eisenhydroxyd kommt natürlich als Brauneisenstein (brauner Glaskopf, Limonit), $Fe_4O_3(OH)_6$, ferner als Brauneisenocker, Gelbeisenstein (Raseneisenstein), $Fe_2O(OH)_4$, Göthit (Nadeleisenerz), $FeO(OH)$, Pyrrhosiderit, $Fe_2O_2(OH)_2$, Hydrohämatit vor. Über die chemische Natur der natürlichen Eisenoxydhydrate berichten KURNAKOW und RODE (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 2719) sowie WILLMANN (*Chem. Ztrlbl.* **1922**, I, 532). Auch der Rost ist Eisenhydroxyd. Künstlich erhält man es beim Fällen von Eisensalzen mit Alkalien oder Ammoniak. An der Luft getrocknet, bildet es eine schwarzrote Masse mit muscheligem Bruch. Der Wassergehalt des Produkts ist, wie O. RUFF (*B.* **34**, 3417 [1901]) und F. WIRTH (*Ztschr. anorgan. Chem.* **87**, 26 [1914]) fanden, je nach der Art und Dauer des Trocknens und je nach der Beschaffenheit des Hydroxyds verschieden. Nimmt man Eisenhydroxyd in einer verdünnten Eisenchlorid- oder -acetatlösung auf und dialysiert die erhaltene Flüssigkeit, so erhält man eine Lösung von kolloidalem Ferrihydroxyd, aus der es durch geringe Mengen von Säuren oder Alkalien gallertartig abgeschieden wird. In beständigerer Form gewinnt man die kolloidale Modifikation mit Hilfe von Protalbin- und Lysalbinsäure (*Kalle, D. R. P.* 179 980, 180 729, 180 730).

Das natürliche Eisenhydroxyd wird hüttentechnisch auf Eisen verarbeitet, in großen Mengen auch auf Eisenmennige (s. Erdfarben). Manganhaltige Eisenhydroxyde geben beim Glühen braune Erdfarben (Braunocker, türkischer Ocker). Künstlich erhaltenes Hydroxyd besitzt eine große Adsorptionskraft und wird daher zur Abwässerreinigung benutzt. Fäulnisstoffe, Eiweiß (W. MECKLENBURG, *Ztschr. physikal. Chem.* **83**, 609 [1913]), Farbstoffe (P. ROHLAND, *Ztschr. anorgan. Chem.* **56**, 46 [1908]; **77**, 116 [1912]; **80**, 174 [1913]) und Gase (G. LOCKEMANN und F. LUCIUS, *Ztschr. physikal. Chem.* **83**, 735 [1913]; ferner K. BURKHEISER, *D. R. P.* 235 870; vgl. auch *Chem. Ztrlbl.* **1922**, II, 714 und IV, 1203) werden durch das Hydrosol und Hydrogel des Eisenhydroxyds in großen Mengen aufgenommen. Nach dem *D. R. P.* 201 424 (NYA ACKUMULATOR AKTIEBOLAGET JUNGNER) wird Eisenhydroxyd auch als elektrolytisch wirksame kittartige Masse für elektrische Sammler mit unveränderlichen alkalischen Elektrolyten empfohlen. In der Medizin braucht man die Verbindung als mildes Eisenpräparat und als Gegengift bei Arsenvergiftungen, weil es mit dem Arsen, soweit es noch nicht resorbiert ist, eine unlösliche Verbindung eingeht; vgl. *Chem. Ztrlbl.* **1923**, III, 1119. Auch das kolloidale Hydroxyd findet therapeutische Verwendung.

d) Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4, kommt in der Natur als schwarz gefärbter Magneteisenstein (Magnetit) vor. Es entsteht beim stärksten Glühen von Ferrioxyd und beim Verbrennen von Eisenoxydul. Nach GREULICH (*Ztschr. anorgan. Chem.* **159**, 65) geht Magnetit beim Erhitzen an der Luft von 400° ab

in Fe_2O_3 über. Oberhalb 1380° oxydiert sich Magnetit nicht mehr an der Luft. Der Hammerschlag besteht aus diesem Oxyd. Nach S. HILPERT und J. BEYER (*B.* **44**, 1608 [1911]) läßt sich reines Eisenoxyduloxyd dadurch gewinnen, daß man Eisenoxyd bei 400° mit einem feuchten Wasserstoffstrom behandelt. Es ist ein schwarzes Pulver, das bei 1538° schmilzt. Seine molekulare Bildungswärme beträgt 267,1 *Cal.*, das *spez. Gew.* 5,1. Es ist gegen Säuren sehr beständig und wird z. B. von heißer *konz.* Salpetersäure nicht gelöst.

Im Gegensatz zu fast allen Verbindungen des Eisens, welche paramagnetisch sind, zeigt der Magnetit Ferromagnetismus. Dieser wird heute nicht als atomistische Eigenschaft aufgefaßt, da er z. B. beim Erhitzen verschwindet (S. HILPERT, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik, Bd. **10**, 91 [1913]; *B.* **42**, 2248 [1909]; H. und J. BEYER, *B.* **44**, 1608 [1911]). Im chemischen Aufbau des Magnetits muß man also die Ursache der ferromagnetischen Eigenschaften suchen. Er ist als Ferroferrit, als eine salzartige Kombination des (sauren) Fe_2O_3 mit dem (basischen) FeO aufzufassen. Deshalb ist es möglich, das FeO im Ferrit durch andere Basen (s. o.) zu ersetzen, ohne den Ferromagnetismus zu vernichten. Über die magnetischen Eigenschaften der Eisenoxyde und Oxydhydrate berichten WEDEKIND und ALBRECHT (*B.* **59**, 1726).

Zur technischen Darstellung des Eisenoxyduloxyds verwertet man rohe Eisenchlorürlösungen (K. WÜLFFING, *D. R. P.* 121 744), indem man sie mit Eisenabfällen zur Trockne verdampft, das Chlorür in Wasser löst und nach dem Filtrieren das Eisen mit Ammoniak fällt. Man leitet Luft durch die Mischung, kocht einmal auf und gibt nochmals etwas Ammoniak zu. Das Eisen fällt vollkommen als schwarzes Ferroferrihydroxyd aus, das getrocknet und gewaschen wird. Zur Fällung kann man auch Kalilauge oder Alkalicarbonat verwenden (P. FIREMANN, *D. R. P.* 182 221, 189 944). Nach dem *D. R. P.* 183 118 (C. WÜLFFING) werden aus den Eisenchlorürlaugen mit Ammoniak nur $^2/_3$ des Eisens gefällt. Die Masse wird durch Einleitung von Luft oxydiert und dann in einem Kessel erhitzt, nachdem man vorher den zur vollständigen Fällung notwendigen Rest Ammoniak zugegeben hat. Das auf diese Weise hergestellte farbechte blauschwarze Eisenoxyduloxyd wird als Ersatz für Lampenschwarz oder Ruß zur Herstellung von Druckerschwärze empfohlen. Nach dem *D. R. P.* 266 109 der A.-G. TH. GOLDSCHMIDT, Essen, kann ein außerordentlich reines Eisenoxyduloxyd durch oxydierendes Glühen von Eisenzunder oder Walzsinter erhalten werden. Über die therapeutische Verwendung von Fe_3O_4 gegen Krebs berichtet SPUDE (*Chem. Ztrlbl.* **1922**, IV, 206).

In neuerer Zeit hat man das magnetische Eisenoxyduloxyd als Elektrodenmaterial besonders in der Chloralkali-Elektrolyse (s. Bd. **III**, 235) angewendet, weil es einerseits den Strom gut leitet, andererseits auch gegen chemische Angriffe sehr widerstandsfähig ist. Die Magnetitelektroden werden ferner für die Herstellung von Chlorat, (s. Bd. **III**, 296, Abb. 90), Hypochlorit und zur Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen neuerdings benutzt (*Ztschr. Elektrochem.* **20**, 420). Man schmilzt entweder natürlichen Magnetit unter Zuhilfenahme von Flußmitteln zu Platten zusammen (H. BLACKMANN, *D. R. P.* 92612) oder benutzt nichtmagnetisches Eisenoxyd (entkupferten Kiesabbrand, *Griesheim, D. R. P.* 157 112). Dieses wird im elektrischen Ofen geschmolzen und geht dabei in magnetisches Eisenoxyd über. In der Magnetitschmelze etwa vorhandenes Eisenoxydul kann man durch Zusatz von Eisenoxyd binden (*Griesheim, D. R. P.* 193 367). Auch durch Verbrennung von Eisen mit Sauerstoff in einer Magnesitform (*Consortium, D. R. P.* 211 300), ferner durch Behandlung von Eisenpulver mit Chloraten (P. ASKENASY, *D. R. P.* 212 795) kann man Eisenoxyduloxyd in Elektrodenform herstellen. Auch kann man eiserne Hohlzylinder auf ihrer Innenseite mit einem dichten Überzug von Eisenoxyduloxyd versehen, indem man sie bei höherer Temperatur mit Wasserdampf behandelt[1] (CHEM. FABR. BUCKAU, *D. R. P.* 235 307; s. ferner *D. R. P.* 187 734, 204 597, 254 560, 255 072). Nach FEDOTIEFF (*Ztschr. anorgan. Chem.* **130**, 47) ist zur Herstellung unlöslicher Anoden aus Eisen die Oxydation mit Wasserdampf bei 1000—1100° am geeignetsten, weil hierbei eine völlige Homogenität der Struktur der Krystalle erzielt wird. Bei diesem Verfahren soll ein Metallkern zurück-

[1] Über die Herstellung vgl. ferner ASKENASY, Technische Elektrochemie, 2, 246. Braunschweig 1916.

bleiben, welcher der Anode eine gewisse Festigkeit verleiht und die Stromzuführung erleichtert.

Versuche, die Kohlenelektroden der Bogenlampen durch Magnetitelektroden zu ersetzen, haben zu einem vollen Erfolg geführt. In Amerika wurden vielfach Magnetitbogenlampen zur Straßenbeleuchtung verwendet (Bd. **II**, 196).

Eisenphosphat s. Phosphorsäure.

Eisensulfate. *a)* Ferrosulfat, Eisenoxydulsulfat, Eisenvitriol, grüner Vitriol, $FeSO_4 + 7 H_2O$, kommt natürlich als Melanterit vor, entstanden durch Oxydation von Eisenkies. Zu seiner Darstellung löst man metallisches Eisen oder Eisensulfid bei möglichstem Luftabschluß in verdünnter Schwefelsäure auf und dampft zur Krystallisation ein. In größtem Maßstabe stellt man den Vitriol aus Schwefelkiesen dar, indem man sie unter häufigem Befeuchten an der Luft verwittern läßt. Neben Ferrosulfat entsteht hierbei freie Schwefelsäure. Deshalb läßt man die Lauge in große Behälter, welche Eisenabfälle enthalten, laufen. Hier wird die Säure gebunden und etwa vorhandenes Ferrisulfat reduziert. Man dampft bei Gegenwart von Eisen ein, zieht die Flüssigkeit von einem gelben Bodensatz (basisches Ferrisulfat, Gips u. s. w.) ab und konzentriert sie weiter bis zur Krystallisation. Zweckmäßig ist es, den Schwefelkies durch vorsichtiges Rösten in Eisensulfür überzuführen, das leichter als das Ausgangsmaterial verwittert. Vorgeschlagen ist ferner, den Kies mit einem Gemisch von Kohle und Natriumsulfat zu erhitzen. Es bildet sich dann Alkalisulfid, das den Kies zu Eisensulfür reduziert (O. MEURER, *D. R. P.* 110681, 114392). Auch sulfatisierende Röstung ist eine zweckentsprechende Vorbehandlung. Eisenvitriol wird ferner als Nebenprodukt bei der Chromalaunfabrikation gewonnen (Bd. **III**, 425, 428) und bei der Gewinnung des Kupfers durch den Zementationsprozeß mittels metallischen Eisens. Mitunter wird er auch durch Auflösen von Eisenabfällen in Kammer- oder Abfallschwefelsäure hergestellt, in großen Mengen fällt er bei der Eisenbeizung, s. d., an. Für wissenschaftliche und medizinische Zwecke reinigt man ihn noch durch Fällung aus wässeriger Lösung mit Alkohol. Er gewinnt durch diese Behandlung auch größere Haltbarkeit.

Die Verbindung bildet große, grünlichblaue, monokline Krystalle oder ein blaßblaugrünliches Krystallpulver, löslich in 1,8 Tl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in 0,5 Tl. bei 100°. Überschüssige Schwefelsäure drückt die Löslichkeit beträchtlich herab (F. WIRTH, *Ztschr. anorgan. Chem.* **79**, 360 [1913]). In Alkohol und Äther sind die Krystalle unlöslich, an feuchter Luft bedecken sie sich bald mit einer braunen Schicht von basischem Ferrisulfat. Bei 100° verliert der Vitriol 6 *Mol.* seines Krystallwassers, während das letzte Molekül erst bei 250–300° entweicht. Die wässerige Lösung des Ferrosulfats reagiert sehr schwach sauer. Die reduzierenden Eigenschaften des Ferrosulfats zeigen sich z. B. darin, daß es Gold aus seinen Lösungen ausfällt (s. darüber F. HERRMANN, *Chemische Ind.* **30**, 152 [1907]). Eisenvitriol absorbiert bei 8° eine etwa der Formel $3 FeSO_4 + 2 NO$ entsprechende Menge Stickoxydgas und gibt es beim Erhitzen unverändert wieder ab; vgl. auch MOSER und HERZNER (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 730).

Mit Kalium- und Ammoniumsulfat bildet Ferrosulfat schön krystallisierende Doppelsalze, die 6 *Mol.* H_2O enthalten. Sie verwittern nicht und oxydieren nur sehr langsam an der Luft. Das sog. MOHRsche Salz $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6 H_2O$ wird als Titersubstanz für Permanganatlösungen gebraucht. Über komplexe Ferrosulfat-Ammoniak-Verbindungen s VERHOEFF (*Chem. Ztrlb.* **1924**, II, 2740) und EPHRAIM (*B.* **59**, 1219).

Doppelvitriol (gemischter Vitriol, Adlervitriol), ist eine Mischkrystallisation von Eisen- und Kupfervitriol. Salzburger Doppelvitriol (Doppeladler) enthält etwa 76%, Admonter 89% Eisenvitriol, bisweilen auch Zinkvitriol.

Der Eisenvitriol des Handels ist nie rein, sondern gewöhnlich mit den Sulfaten von Mangan, Zink, Kupfer, Aluminium verunreinigt, (bis zu je 0,1%, als Metall berechnet), er enthält ferner – besonders die technisch calcinierte Ware – bis zu 1% Ferrisulfat und bis zu 0,3% freie Säure. Den Gehalt an Eisen ermittelt man in üblicher Weise durch Titrierung mit Permanganat. In reinen Lösungen genügt die Bestimmung des *spez. Gew.*

Eisenvitriol dient zur Desinfektion von Fäkalmassen für sich allein oder mit Ätzkalkpulver gemischt. Doch ist seine Wirkung hierbei lediglich als Desodorisation aufzufassen. Große Mengen werden zur Fabrikation von Tinte (Eisengallustinte) und in der Färberei (Schwarzfärben von Wolle), ferner zur Herstellung von Berlinerblau verbraucht, zur Konservierung von Holz, mit Kalk zusammen zum Entschwefeln

des Leuchtgases. Die Landwirtschaft bedient sich des Vitriols zur Vertilgung des Ackersenfs (A. GIOUX und A. DUPUIS, *Chem. Ztrlbl.* **1911**, II, 1169). Die Indigoküpe wurde früher mit Hilfe von Eisenvitriol und Kalk erzeugt. Die medizinische Anwendung ist unerheblich.

b) Ferrisulfate, $Fe_2(SO_4)_3$. Normales Ferrisulfat kommt in der Natur als Coquimbit, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$, und Quenstedtit, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10\,H_2O$, vor, ferner als basisches Salz, vgl. F. WIRTH (*Ztschr. anorgan. Chem.* **87**, 13 [1914]).

Oberhalb 175° werden alle Ferrisulfate wasserfrei. Das wasserfreie Sulfat $Fe_2(SO_4)_3$ ist ein hellbraunes Pulver, das sich an der Luft nur langsam hydratisiert und auch durch Wasser nur nach längerem Kochen gelöst wird. Beim Erhitzen zerfällt es in SO_3 und Eisenoxyd. Wasserhaltiges Eisensulfat ist ein weißes, amorphes Pulver, das von Wasser leicht mit rotgelber, bei größerer Konzentration braunroter Farbe aufgenommen wird. Es ist sehr hygroskopisch. Erwärmt man die verdünnte Lösung, so trübt sie sich unter Abscheidung eines ockerfarbenen Niederschlags von basischem Ferrisulfat.

Nach SCHARIZER (*Chem. Ztrlbl.* **1922**, I, 1010) strebt die Hydrolyse wässeriger Ferrisulfatlösungen der Verbindung $Fe_2S_2O_9$ (Amarint) zu. Beim Konzentrieren der Lösungen lagert sich die abgespaltene Schwefelsäure an dieses Molekül wieder an, wobei je nach Überschuß und Konzentration der Schwefelsäure Copiapit, $2\,Fe_2O_3 \cdot 5\,SO_3 \cdot 17\,H_2O$, oder Coquimbit, $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$, oder Rhombok'as (Ferritetrasulfat), $[(OH)Fe]_2[HSO_4]_4\,6\,H_2O$, entsteht. Wasserfreies Ferritetrasulfat $[(HO)Fe]_2[SO_4H]_4$, wird in Krystallen erhalten, wenn man eine mindestens 66,53% H_2SO_4 enthaltende Mutterlauge auf über 100° erhitzt. Vgl. auch APPLEBEY und WILKES, *Chem. Ztrlbl.* **1922**, I, 1271; POSNJAK und MERWIN, *Chem. Ztrlbl.* **1923**, I, 21 und SCHARIZER, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1139.

Zur Herstellung einer Lösung, die meist an Ort und Stelle verbraucht wird, bedient man sich zweier Verfahren. Das erste, beruhend auf der Oxydation des Eisenvitriols mit Salpetersäure, ist das einfachere und bequemere, das zweite, beruhend auf der Auflösung von Eisenoxyd in Schwefelsäure, das billigere.

1. In einem Bottich löst man 276 *kg* technischen Vitriol in 500—600 *l* kochendem Wasser, läßt vorsichtig 50 *kg* Schwefelsäure (66° *Bé*) unter lebhaftem Umrühren in dünnem Strahl zufließen und setzt dann so lange Salpetersäure (40° *Bé*) hinzu, als noch die Entwicklung der braunroten Dämpfe von Untersalpetersäure stattfindet. Die Lösung ist dann gebrauchsfertig.

2. Man teigt 140 *kg* rotes Eisenoxyd (Caput mortuum, Englischrot u. s. w.) mit Wasser, am besten in einem gußeisernen Kessel an, fügt 240 *kg* Schwefelsäure (66° *Bé*) hinzu und mischt mit einer eisernen Schaufel gut durch. Nach kurzer Zeit erhitzt sich das Gemisch, wird weiß und erstarrt schließlich zu einer festen Masse. Sie wird nach 24—36ʰ zerkleinert und in 600—800 Tl. kochendem Wasser in einem zweiten Kessel gelöst. Neuerdings wurde von REEDY-MACHIN (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 958) vorgeschlagen, die mit Luft gemischten Ferrosulfatlösungen über Braunstein zu leiten, wobei sie zu Ferrisulfat oxydiert werden.

Die *konz.* Lösung bildet einen dunkelbraunen Sirup, der beim Krystallisieren eine bedeutende Volumvermehrung erfährt. Sie hat die Fähigkeit, basische Salze und Ferrihydroxyd aufzunehmen, u. zw. in kolloidaler Form.

Ferrisulfat kommt krystallisiert, entwässert und flüssig in den Handel. Es dient zur Fabrikation von Berlinerblau, als Beize in der Färberei (zum Schwarzfärben von Wolle), zur Desinfektion, zur Darstellung von Eisenalaun (s. d.), zum Laugen der gerösteten Kupfererze, zur Reinigung von Benzol (*Chem. Ztrlbl.* **1929**, I, 959). Eine Mischung mit Magnesia ist als Gegengift bei Arsenvergiftung bekannt. Die Lösung von Eisenhydroxyd in Ferrisulfatlösung wird zur Abwässerklärung benutzt. Ein Ferrisulfatchlorid dient nach RÖHM (*Chem. Ztrlbl.* **1921**, IV, 615, 694, 1014) zur Tintenfabrikation. Es wird durch Behandeln von wasserhaltigem $FeSO_4$ mit Chlor erhalten. Das Produkt schmilzt bei 50—55°. Es wird auch als Gerbmittel zur Herstellung von Eisenleder benutzt.

Eisensulfide. *a)* Einfach-Schwefeleisen, Ferrosulfid, FeS, kommt in der Natur, besonders in Meteoriten, als Troilit vor. Man erhält es leicht beim Zusammenschmelzen der Komponenten (3 Tl. *Fe* und 2 Tl. *S*) bei hohen Temperaturen. Ferner entsteht es beim Erhitzen von Magnetkies. Es ist im krystallisierten Zustande eine gelbliche, metallisch glänzende Masse, die bei 1197° schmilzt. Bei der Erhitzung im Vakuum beginnt die thermische Zersetzung bei 1100° (PICON, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1562). Die molekulare Bildungswärme beträgt 18,8 *Cal.* Ferrosulfid löst sich in verdünnter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung ohne Schwefelabscheidung auf. Es oxydiert sich an der Luft langsam zu Ferrosulfat; bei Anwesenheit größerer Mengen kann diese Selbstoxydation bis zur Entzündung gehen, so daß das Vorkommen von Troilit in Kohlengruben Brandgefahr mit sich bringt. Bei der

Einwirkung von *FeS* auf Erdalkalisulfate in der Hitze (750—950°) entwickelt sich nach MARTIN und FUCHS (*Ztschr. anorgan. Chem.* **125**, 307) Schwefeldioxyd. Das käufliche, in Platten gegossene Ferrosulfid ist grauschwarz und dient zur Bereitung von Schwefelwasserstoff. Über die Verwendung von Schwefeleisen in Akkumulatorbatterien s. T. A. EDISON, *D. R. P.* 180672. Geschmolzenes *FeS* wird nach RENSK (*Chem. Ztrlbl.* **1921**, IV, 1045) zur Herstellung von Abgüssen, z. B. von Originalfiguren, verwendet. Dem kolloidalen Ferrosulfid wird eine bestimmte pharmakologische Wirkung zugeschrieben (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 2381; II, 857; **1925**, I, 704).

b) Magnetkies, Fe_6S_7, speisgelb bis tombakbraun, krystallisiert hexagonal. Er ist magnetisch und in Salzsäure unter Schwefelabscheidung leicht löslich. Er bildet sich, wenn man Eisendisulfid auf etwa 700° erhitzt. Häufig ist er stark nickelhaltig.

c) Ferrisulfid, Eisensesquisulfid, Anderthalb-Schwefeleisen, Fe_2S_3, erhält man durch Glühen von *FeS* mit Schwefel oder, indem man feuchtes Schwefelwasserstoffgas über auf 100° erwärmtes Eisen leitet. Auch bei der Einwirkung von H_2S auf feuchtes $Fe(OH)_3$ bildet sich nach RODT (*Ztschr. angew. Chem.* **29**, 422 [1916]) schwarzes, unbeständiges Fe_2S_3. Es lagert sich allmählich bei Luftabschluß um in FeS_2 und *FeS*. *FeS* ist in kalter verdünnter Salzsäure löslich, FeS_2 ist in ihr unlöslich. Auch beim Fällen von Ferrosalzen mit Alkalipolysulfiden entsteht stets Fe_2S_3 (H. N. STOCKES, *Journ. Amer. chem. Soc.* **29**, 304 [1907]). Trockenes Fe_2S_3 ist ein grüngelbes Pulver, das an der Luft ziemlich beständig ist. Allmählich zersetzt sich Fe_2S_3 nach MECKLENBURG und RODT (*Chem. Ztrlbl.* **1918**, I, 1136) in Fe_2O_3 und Schwefel. Über die Zusammensetzung des gefällten Eisensulfides Fe_2S_3 s. FEIGL (*Ztschr. analyt. Chem.* **72**, 32).

d) Eisendisulfid, Zweifach-Schwefeleisen, Schwefelkies, FeS_2, kommt in der Natur sehr häufig, u. zw. in 2 Modifikationen vor. Die eine, Markasit, Speerkies, Strahlkies, Wasserkies genannt, bildet grünlichgelb gefärbte rhombische Krystalle (*D* 4,9). Sie geht bei 450° in die zweite Modifikation über, den messinggelben, regulär krystallisierenden Pyrit (*D* 5,2), der schwerer als Markasit verwittert. Überall, wo eisenhaltige Wässer mit nicht basischen reduzierenden und schwefelabgebenden Mitteln oder eisenhaltige, nicht basische Gesteine mit Wässern zusammenkommen, welche reduzierende und schwefelabgebende Substanzen enthalten, muß Eisendisulfid entstehen, d. h. alle Bedingungen zur Bildung von Pyritlagern sind damit gegeben (BISCHOFF). Man erhält das Disulfid stets, wenn Eisenmonosulfid bei Gegenwart von überschüssigem Schwefel oder schwefelabgebenden Substanzen in neutralen oder schwach sauren Lösungen erhitzt wird, nicht aber in basischer Lösung (W. FELD, *Ztschr. angew. Chem.* **24**, 97 [1911]). Auch beim Erhitzen von Eisen mit überschüssigem Schwefel auf 450—500° entsteht die Verbindung. Ihre Bildungswärme beträgt 16,7 *Cal.* Schwefeleisen bildet ein gelbes, metallisch glänzendes Pulver, das von verdünnter Salzsäure nicht angegriffen wird. Beim Erhitzen an der Luft entstehen schweflige Säure und Ferrosulfat, bei höheren Temperaturen basische Ferrisulfate; schließlich bleibt Eisenoxyd zurück. Über den Gang der Entschwefelung von Eisenpyriten durch Luft, Luft mit Wasserdampf, Wasserstoff, Kohlenoxyd berichten THOMPSON und TILLING (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 2469). Bei der Einwirkung von SO_2 auf *FeS* bzw. FeS_2 entsteht Schwefel nach der Gleichung:

$$3\,FeS + 2\,SO_2 = Fe_3O_4 + 5\,S. \quad 3\,FeS_2 + 2\,SO_2 = Fe_3O_4 + 8\,S.$$

(WÖHLER, MARTIN und SCHMIDT, *Ztschr. anorgan. Chem.* **127**, 273). Läßt man nach GALLO (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1886) Wasserstoff auf Pyrit einwirken, so spielen sich folgende Reaktionen ab, deren Ende längere Zeit erfordert:

$$1.\ 2\,FeS_2 + H_2 = Fe_2S_3 + H_2S. \quad 2.\ Fe_2S_3 + H_2 = 2\,FeS + H_2S. \quad 3.\ FeS + H_2 \rightleftarrows Fe + H_2S.$$

Reaktion 1 verläuft von 228—230°; Reaktion 2 von 280—285°, Reaktion 3 von 370—375°.

Im Vakuum auf 500° erhitzt, zersetzt sich Pyrit nach MARCHALL (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 1908) etwas unter Abscheidung von Schwefel.

Pyrit dient hauptsächlich zur Darstellung von Schwefelsäure, Eisenvitriol (s. o.) und Schwefel. In neuerer Zeit werden gewisse Pyrite bei Apparaten für drahtlose Telegraphie und Radio als Detektoren verwendet, s. Detektorkrystalle, Bd. III, 625. Über Pyrit als Quelle elektrischer Energie s. LIBBY (*Chem. Ztrlbl.* **1922**, IV, 583).

Eisenvitriol s. Eisensulfat, Bd. IV, 331.

Eisenzucker s. Eisenpräparate, Bd. IV, 322. *Fritz Wirth.*

Eislers Mischung ist eine als Maschinenbronze (Bd. II, 700) und Hartlot für Kupfer (s. Lote) benutzte Legierung aus 94% Kupfer und 6% Zinn.

E. H. Schulz.

Eiweißstoffe, Eiweißkörper (Proteine) bilden eine außerordentlich große, scharf charakterisierte Gruppe unter den Naturstoffen. Die deutsche Bezeichnung Eiweiß lehnt sich an den Begriff Hühnereiweiß, das populärste Produkt der Körperklasse, an. Ohne Frage engt dieser Name die Vorstellung in unerwünschter Weise ein, da gerade die technologisch wichtigsten Vertreter der Eiweißkörper, Seide, Wolle, Leim, Horn, auch „Eiweiß" sind. Die synonyme, wissenschaftlichere Benennung „Proteine", die dem im Englischen und Französischen üblichen „Proteins" bzw. „Protéines" entspricht, ist frei von dieser Einschränkung. Die Erscheinungsformen, physikalischen Eigenschaften, Funktionen des in unübersehbarer Reichhaltigkeit variierenden Naturstoffes sind außerordentlich verschieden. Das Horn des Büffels, die Spinnwebe, der Schleim der Schnecke sind Eiweiß. Alle diese heterogenen Gebilde sind chemisch aufs schärfste als zusammengehörig gekennzeichnet und gleichzeitig von allen anderen Naturstoffen dadurch unterschieden, daß sie bei tiefgehender chemischer Zerlegung Aminosäuren liefern. Die außerordentliche Vielseitigkeit, mit der die Aminosäuren in den Proteinen kombiniert sind, die offenbare Fähigkeit dieser Kombinationen, sich intramolekular umzulagern, sich ferner durch lockere Bindungen zu Gebilden verschiedensten Ballungszustandes zusammenzuschließen, lassen die Eiweißstoffe als die kompliziertesten chemischen Gebilde, welche die Natur zu produzieren imstande ist, erscheinen. Dazu kommt ihr elektroamphoterer Charakter, der sie zur Verbindung mit Säuren und Basen befähigt, außerdem ihr Vermögen, sich mit Neutralsalzen zu vereinen und überhaupt durch „Adsorption" die verschiedensten Stoffe zu fesseln. Dieser einzigartigen Vielseitigkeit der Proteine entspricht ihre Stellung im biologischen Geschehen. Die Natur hat ihre komplexeste Äußerung, das Leben, materiell vorzugsweise an sie gebunden. Das Protoplasma der lebenden Zellen enthält als offenbar wichtigsten Bestandteil Proteine.

Diese Tatsache hat eine wesentliche technologische Bedeutung. Überall, wo lebende Zellen auftreten, finden wir Proteine. So kommt es, daß sämtliche Rohstoffe, die wir der organischen Natur entnehmen, die „Rohstoffe der organischen Chemie", Proteine oder ihre Überbleibsel und Spuren oftmals als sehr wesentliche Beimengungen enthalten können. Das gewaltigste Beispiel dieser Art sind die Kohlen, deren *N* und *S* die Überreste von Zellproteinen sind, die vor Jahrmillionen das Leben trugen. Aber aus ähnlichen Quellen stammen die wichtigen proteinogenen Beimengungen anderer Rohstoffe, so des Holzes, der rohen pflanzlichen Faserstoffe, des Kautschuks, der tierischen Fette, der Getreidemehle. Proteinogener Natur sind ferner die Fuselöle und deren Ester, die Geschmacks- und Geruchsstoffe der Gärungsindustrien (s. Amylalkohol, Bd. I, 458).

Von Wichtigkeit ist die allerdings umstrittene Ansicht (C. OPPENHEIMER, Lehrbuch der Enzyme. S. 35, Leipzig 1927), daß manche Fermente zum mindesten den Proteinen nahestehen sollen. So wird die krystallinisch erhaltene Urease als Eiweißstoff bezeichnet (J. B. SUMNER und D. B. HAND, *Naturwiss.* **1928**, 145), desgleichen die Saccharase (H. VON EULER und JOSEPHSON, *B.* **56**, 1753 [1923]). Die den Fermenten eigentümliche kolloide und elektroamphotere Natur und Fähigkeit, sich durch Partialvalenzen zu betätigen, legt einen Zusammenhang mit den Eiweißstoffen nahe (C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen. Bd. I, V. Aufl. [1925] S. 42). Auch bei den künstlichen, einfachen, definierten organischen Stoffen und Stoffgemischen, die Ähnlichkeit in der katalytischen Wirkung mit den wahren biogenen Katalysatoren, den Fermenten, haben, spielen Eiweißabkömmlinge und Abbauprodukte eine besondere Rolle (vgl. W. LANGENBECK, *Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 740). Die einzigen mit Sicherheit identifizierten und synthetisch hergestellten Hormone, das Adrenalin der Nebennieren und das Tyroxin der Schilddrüsen, sind Aminosäurederivate, das krystallinisch gewonnene Insulin wird als Eiweiß bezeichnet, desgleichen das Hormon der Nebenschilddrüse.

An den Proteinen sind diejenigen Industrien interessiert, welche unmittelbar Eiweißstoffe herstellen und verarbeiten, so die Leim-, Gelatine-, Leder-, die Wolle- und Seide-Industrie, die Industrien, welche sich mit der Verarbeitung des Blutes und der Schlachthofabfälle, der Hühnereier, mit der Gewinnung des Caseins und Abscheidung des Molkenproteins beschäftigen. Aber außerdem sind Nährmittel-, Futtermittel- und Düngemittel-, die Müllerei- und Bäckerei-Industrie, die Gärungsgewerbe, die pharmazeutische, kosmetische und Photo-Industrie, die Hersteller von Klebmitteln, Appreturmitteln, „plastischen Massen“ und Kunststoffen auf die Kenntnis der Proteine angewiesen und in erweitertem Sinne fast alle Verarbeiter von Rohstoffen der organischen Chemie.

Vorkommen. Die Trockensubstanz der tierischen Körper besteht zu großen Teilen aus Eiweißstoffen. So ist die prozentische Zusammensetzung des ganzen Tieres, z. B. eines halbfetten Ochsen: Wasser 51,5 %, Eiweißstoffe 16,6 %, Fett 19,1 %, Salze 4,6 %, Magen- und Darminhalt 8,2 %. Die dominierende Bedeutung der Eiweißstoffe im tierischen Organismus und die ungeheuren zur Verfügung stehenden Rohstoffmengen zeigen die folgenden Tabellen, welche die prozentische Zusammensetzung verschiedener tierischer Bestandteile und Flüssigkeiten enthalten.

Eiweißgehalt tierischer Bestandteile.

Bezeichnung des Materials	Fleisch (wasserhaltig)			Knochen (wasserfrei)			Haut (enthaarte „Blöße“, wasserfrei)		
	Ochsenfleisch (Lendenstück)	Rehfleisch	Fischfleisch (Lachs oder Salm)	Rind (Beckenknochen)	Ochse (Röhrenknochen)	Ochse (Unterschenkel)	„geschwitzte“ Rindsblöße	Ziege	Schaf
Prozent Eiweiß	18,8	20,3	13,1	29,9	29,7	37,1	99,4	97,0	90,2

Horn, Klauen und Haare bestehen zu 90—100 % aus Proteinen.

Eiweißgehalt von tierischen Flüssigkeiten und Eiern.

Bezeichnung des Materials	Blut			Milch			Vogeleier	
	Mensch	Rind	Schwein	Kuh	Frau	Eselin	Hühnerei	Gänseei
Prozent Eiweiß	21,0	19,2	22,2	3,2	2,0	2,1	11,9	12,9

Außerdem finden sich Proteine im Protoplasma, in der Lymphe, im Zellsaft, in pathologischen Transsudaten und im Harn bei Nierenentzündungen (Serumalbumin und Serumglobulin), bei gewissen Carcinomen und Knochenmarkerkrankungen (BENCE-JONESsches Harneiweiß).

Im Pflanzenreich finden sich die Eiweißkörper in den Reservestoffbehältern angehäuft, u. zw. vorwiegend in den Samen als Ernährungsmaterial für die keimende Pflanze. Es enthalten im Durchschnitt (wasserhaltig):

	Weizen	Gerste	Roggen	Kartoffel	Mais	Lupine	Sojabohne
Eiweiß	12 %	10 %	11 %	2 %	9 %	37 %	36 %

Die Trockensubstanz der Steinpilze enthält 30 %, des Spinats 25 %, der Tomaten 33 % Eiweiß. Die Reservestoffbehälter der Pflanzen enthalten die Eiweißstoffe teils in gelöster, teils in krystallinischer oder amorpher Form. Freie Eiweißkrystalle finden sich im Cytoplasma (besonders in der Epidermis und im Assimilationsgewebe), dann im Zellkern bei Oleaceen, Scrofulariaceen u. a. und in Chromatophoren (z. B. in Leukoplasten). Gelöst oder fest, gar nicht selten krystallisiert, findet sich Eiweiß ferner in der charakteristischen Form der Kleber-, Protein- oder Aleuronkörner. Diese kommen besonders in ölreichen Samen, z. B. von Ricinus, Lein und Hanf, Paranüssen und Kürbis, vor.

Wenn auch die Ansichten über den Transport der Eiweißkörper in der Pflanze noch geteilt sind, so steht doch bereits so viel fest, daß er auf zweierlei Weise vor sich gehen kann. Die leichter diosmierenden Assimilate, wie Kohlehydrate und auch das aus der Spaltung der Eiweißsubstanzen hervorgegangene Asparagin, wandern im Leitparenchym. Die zweite Gruppe von Transportstoffen umfaßt die schwerer diosmierenden Eiweißsubstanzen selber, deren Transport bei den höher entwickelten Pflanzen hauptsächlich in den Siebröhren, zum Teil wohl auch in Cambiformzellen, die

den Cambium- und Procambiumzellen nahestehen, vor sich geht. Der Zellsaft der Siebröhren enthält nachweislich eine Flüssigkeit, die außer ihrem Gehalt an Kohlehydraten und Phosphaten reich an Eiweißstoffen ist.

Erkennungsreaktionen. *a)* Farbreaktionen. Sie sind nicht ausschließlich charakteristisch für die Proteine, sondern an gewisse in ihnen vorkommende Atomgruppen gebunden. Das Auftreten oder Ausbleiben der Reaktion allein berechtigt deshalb nicht immer zu einer Schlußfolgerung im positiven oder negativen Sinne. Doch bildet die Beobachtung zweier oder mehrerer Reaktionen ein sicheres Kennzeichen. Die Reaktionen, die sowohl in wässeriger Lösung als auch in fester Substanz vorzunehmen sind, erfordern eine gewisse Erfahrung und sind deshalb im folgenden durch Ausführungsbeispiele erläutert; stets ist ein Blindversuch neben der eigentlichen Reaktion durchzuführen.

1. *Biuretreaktion[1]. Sie ist die charakteristischste Eiweißreaktion, da sie typisch für die Art der Verknüpfung der Aminosäuren und nicht an die Anwesenheit einer bestimmten Eiweißkomponente gebunden ist. Beim Versetzen einer wässerigen Eiweißlösung mit wenig Kupfersulfatlösung und überschüssiger starker kalter Natron- oder Kalilauge entstehen blauviolette bis rotviolette Färbungen. Abbauprodukte, Albumosen, Peptone, Polypeptide (vgl. S. 350) geben mehr rötliche Nuancen. Mit den tiefsten Eiweißabbauprodukten, Dipeptiden und Aminosäuren mit Ausnahme von Histidin, wird die Reaktion negativ, so daß man das Verschwinden der Reaktion, die „abiurete Reaktion", als Indicator für weitgehenden oder totalen Abbau, z. B. bei der Ausführung der Eiweißhydrolyse zwecks Herstellung von Aminosäuren oder bei der Fabrikation von Suppenwürzen in vielen Fällen, aber nicht immer (vgl. z. B. E. FISCHER und ABDERHALDEN, *Ztschr. physiol. Chem.* **39**, 81 [1903]), betrachten kann. Die Reaktion ist gebunden an eine Anhäufung von $CO\text{-}NH$-Gruppen, wie sie im Eiweiß, aber auch in anderen Verbindungen, z. B. dem Biuret, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, vorkommt.

Ausführung: 0,5 cm^3 etwa 1%iger Gelatine- oder 0,5%iger Eialbuminlösung werden mit 3 Tropfen 10%iger Kupfersulfatlösung versetzt und dazu 0,5 – 1 cm^3 33%iger Natronlauge unter Umschütteln in der Kälte zugefügt. Es tritt tiefviolette Färbung auf.

2. Ninhydrinreaktion. Diese Reaktion ist nicht so leicht und sicher ausführbar wie die Biuretreaktion. Sie wird außer von Proteinen von ihren Abbauprodukten und besonders den α-Amino-Säuren, von Harnstoffderivaten, Aminen und Ammoniumsalzen, auch von Metallen (NEUBERG, *Biochem. Ztschr.* **67**, 56 [1914]) gegeben und leistet z. B. beim Nachweis des Abbaues von Proteinen (z. B. bei der ABDERHALDENschen Schwangerschaftsreaktion, S. 352) gute Dienste. Die zu prüfende, vorher zu neutralisierende Lösung wird mit dem käuflichen Triketohydrindenhydrat (Ninhydrin) versetzt und gekocht, wobei Blaufärbung auftritt.

Ausführung: z. B. 1%ige Gelatinelösung wird 3h lang mit 5%iger Salzsäure gekocht, abgekühlt, sorgfältig mit Natronlauge neutralisiert. Zu 10 cm^3 des Hydrolysates 4 Tropfen wässeriger, auf 1:400 verdünnter Ninhydrinlösung hinzugegeben, 1' lang gekocht. Blaufärbung.

3. Diketopiperazin-Pikrinsäure-Reaktion nach T. SASAKI (*Biochem. Ztschr.* **114**, 64 [1921]; ABDERHALDEN und KOMM, *Ztschr. physiol. Chem.* **139**, 181 [1924]). Es ist eine Reaktion auf Diketopiperazine (vgl. S. 345).

Ausführung: z. B. 0,5 cm^3 10%iger Leimlösung wird mit 1 cm^3 gesättigter wässeriger Pikrinsäure- und 4 cm^3 gesättigter Soda-Lösung einige Minuten zum Sieden erhitzt. Es tritt Rotfärbung auf.

4. *Xanthoproteinreaktion. Nicht zu verdünnte Salpetersäure (wenigstens 1 – 2,5n) gibt mit ungefärbten oder wenig gefärbten Proteinen beim Anwärmen eine Gelbfärbung. Die Färbung tritt sowohl mit Lösungen als auch mit festen Proteinen auf (Gelbfärbung der Epidermis der Hände mit starker Salpetersäure) und wird beim Alkalischmachen rotbraun bis orangerot. Sie ist an die Anwesenheit und Nitrierung von Tyrosin und Tryptophan gebunden (INOUYE, *Ztschr. physiol. Chem.* **81**, 80 [1912]; MÖRNER, ebenda **107**, 203 [1919]).

Ausführung: Weiße Wolle oder Seide wird mit 20%iger Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt. Nach Eintritt der Gelbfärbung wird die Säure abgegossen und 25%ige kalte Ammoniaklösung zugefügt. Orangerote Reaktion.

5. Salpetrigsäurereaktion. Tyrosin- oder tryptophanhaltige ungefärbte Proteine zeigen mit salpetriger Säure in wässeriger Lösung in der Kälte Gelbfärbung. Die Reaktionsschwelle liegt bei Zimmertemperatur bei tausendmal niedrigerer Konzentration als bei der Xanthoproteinreaktion, nämlich bei $^1/_{5000}$ bis $^1/_{1000}$ Normalität. Die Salpetrigsäurereaktion ist Ursache der unerwünschten Verfärbung von Wolle und Seide in salpetrigsäurehaltigen Gebrauchswässern.

Ausführung: 0,1 g gepulvertes Casein wird angefeuchtet, mit 5 cm^3 $^n/_{10}$-Natriumnitritlösung versetzt und alsdann mit 5 cm^3 $^n/_{10}$-HCl durchgeschüttelt. In der Kälte tritt allmählich Gelbfärbung ein (vgl. auch Diazotierung der Proteine, S. 353).

6. *MILLONsche Reaktion. Herstellung des MILLONschen Reagens: 12,5 g reines Quecksilber werden zunächst kalt mit 12 cm^3 Salpetersäure vom *spez. Gew.* 1,41 geschüttelt, dann unter leichtem Erwärmen gelöst. Schließlich wird die Flüssigkeit einmal aufgekocht, mit 30 cm^3 Wasser verdünnt und nach dem Abkühlen filtriert. Alle festen oder nicht zu verdünnt gelösten tyrosinhaltigen Proteine geben beim leichten Anwärmen mit einem Überschuß des Reagens eine ziegelrote Färbung. Kochen ist zu vermeiden. Jodiertes Eiweiß, auch das jodhaltige Thyroxin (S. 340), gibt die Reaktion nicht, die sonst für alle Phenole charakteristisch ist. Kochsalz, selbst in mäßiger Konzentration, verhindert den Eintritt der Reaktion.

---

[1] Die mit * bezeichneten Reaktionen sind besonders wichtig.

Ausführung: Ein Casein-Kunsthornspan (Galalith) wird mit dem Reagens übergossen und leicht angewärmt, bis die ziegelrote Färbung erscheint.

7. *Diazoreaktion nach H. PAULY. Sie gelingt mit sämtlichen Proteinen, da sie mit 3 Aminosäuren (Tyrosin, Tryptophan und Histidin) stattfindet, von denen wenigstens eine immer vorhanden ist. Sie beruht auf der Kuppelung des Diazoniumsalzes mit den genannten im Eiweiß vorhandenen „Kuppelungskomponenten". Das Reagens, Diazobenzolsulfosäure, ist in feuchtem Zustande (trocken ist sie explosiv!) jahrelang haltbar. Vor Gebrauch, falls Rötung eingetreten ist, schüttelt man mit wenig kaltem Wasser aus und stellt durch Verreiben der farblosen Krystalle mit Wasser eine *konz.* Lösung her.

Ausführung: Weiße Seide wird mit der Lösung getränkt und in der Kälte mit 2 *n*-Sodalösung unter Schütteln tropfenweise bis zum Eintritt deutlich alkalischer Reaktion versetzt. Man kann, besonders wenn man colorimetrisch quantitative Bestimmungen in Lösungen durchführen will, als Reagens auch ein frisch bereitetes Gemenge einer salzsauren 1%igen Sulfanilsäurelösung mit 2 Tl. 0,5%iger Natriumnitritlösung verwenden. 1,5 cm^3 dieses Gemisches werden mit 10 cm^3 der zu prüfenden Flüssigkeit gemischt, dann 3 cm^3 10%iger Sodalösung hinzugefügt (M. WEISS und N. SSOBOLEW, *Biochem. Ztschr.* 58, 119 [1913]). Die Reaktion wird, u. zw. mit Dichlorbenzoldiazoniumchlorid, klinisch auch bei pathologischen Harnen gebraucht (HERMANNS und SACHS, *Ztschr. physiol. Chem.* **114**, 79, 88 [1921]; FÜRTH, *Biochem. Ztschr.* **96**, 269 [1919]). Mit p-Nitrobenzoldiazoniumsulfat kann sie zur Unterscheidung von künstlicher und natürlicher Seide dienen (Journal für die gesamte Textilindustrie **1921**, 466). Sie ist auch mikroskopisch brauchbar (H. BRUNSWIK, *Ztschr. physiol. Chem.* **127**, 268 [1923]).

8. *Reaktion von ADAMKIEWICZ-HOPKINS. Ausführung: Etwa 0,1 *g* Labcaseinpulver wird in 3–4 cm^3 Eisessig heiß gelöst. Die Flüssigkeit wird abgekühlt, mit analytisch reiner Schwefelsäure unterschichtet und vorsichtig etwas erwärmt. Nach einigen Minuten tritt ein violetter Ring an der Trennungsfläche auf. Die Reaktion ist außerordentlich scharf. Obwohl sie nur mit tryptophanhaltigen Proteinen gelingt und viele dieses nur spurenweise enthalten, ist sie ziemlich allgemein brauchbar. Sie ist durch die Anwesenheit von Glyoxylsäure im handelsüblichen Eisessig veranlaßt.

9. *Tryptophan-Formaldehyd-Reaktion (*Ztschr. physiol. Chem.* **124**, 287 [1922]) und andere Eiweiß-Tryptophan-Reaktionen. Herstellung des Reagens: 500 cm^3 15%iger Salzsäure werden mit 6 cm^3 0,1%iger Formaldehydlösung versetzt.

Ausführung: 3 cm^3 etwa 1%iger Caseinatlösung werden mit der gleichen Menge des Reagens vermischt, alsdann mit 2 cm^3 *konz.* reiner Schwefelsäure vorsichtig unterschichtet. Bei vorsichtigem Umschütteln findet heftige Salzsäureentwicklung statt (Vorsicht!), und die ganze Flüssigkeit färbt sich prachtvoll violett. Es ist dies eine Spielart der Reaktion von VOISINET, bei der 2 cm^3 der Eiweißlösung mit einem Tropfen 2,5%igem Formaldehyd und 15 cm^3 starker Salzsäure gemischt und nach 10′ 10 Tropfen einer 0,05%igen Lösung von Natriumnitrit zugefügt werden. Die auftretende blauviolette Färbung wird colorimetrisch zur Tryptophanbestimmung im Eiweiß verwendet (O. v. FÜRTH und E. NOBEL, *Biochem. Ztschr.* **109**, 102 [1920]; v. FÜRTH und F. LIEBEN, ebenda **109**, 124 [1920]). Mit p-Dimethylamino-benzaldehyd ergibt sich eine rot- bis dunkelviolette, mit p-Nitrobenzaldehyd eine grüne Reaktion.

10. *Argininreaktion nach SAKAGUCHI (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 1547). Da Arginin bis jetzt in allen Proteinen gefunden wurde, hat diese allerdings nicht sehr farbenprächtige Reaktion allgemeine Bedeutung.

Ausführung: Etwa 0,1 *g* Pflanzeneiweiß (Sojacasein) oder 0,5 cm^3 5%iges Gelatinesol werden mit 2,5 cm^3 2 *n*-Natronlauge gelöst, dazu 4 Tropfen einer 0,1%igen alkoholischen α-Naphthollösung und 2 cm^3 Natriumhypochloritlösung (käufliches Eau de Javelle) gegeben. Bei Zimmertemperatur allmählich zunehmende Rotfärbung.

11. Schwefelbleireaktion. Die Reaktion ist an die Anwesenheit von Cystin oder Cystein gebunden. Nur wenn wesentliche Mengen dieser Aminosäuren vorhanden sind, tritt sie deutlich auf.

Bereitung des Reagens: Eine Lösung von 5 *g* Bleiacetat in 100 cm^3 Wasser wird mit so viel 10%iger Natronlauge versetzt, daß der Niederschlag beim Umschütteln eben wieder gelöst wird. Beim Erwärmen der zu prüfenden Lösung oder des festen Stoffes (z. B. eines Flöckchens Wolle) tritt Schwarzfärbung auf.

12. Reaktion von MOLISCH. Es ist eine ungemein empfindliche Reaktion auf Kohlehydrate die in zusammengesetzten Eiweißkörpern, den Proteiden (Glucoproteide, z. B. Eialbumin), sich gebunden finden oder sonst an den Proteinen adsorbiert haften. Die Ursache ist die Bildung von Furfurol aus dem Zucker unter dem Einfluß von Schwefelsäure, das mit α-Naphthol reagiert.

Ausführung: 1 cm^3 1%iger Eialbuminlösung wird mit 4–6 Tropfen einer 10%igen α-Naphthollösung geschüttelt, mit 1,5 cm^3 analytisch reiner *konz.* Schwefelsäure unterschichtet. Bei Zimmertemperatur entsteht nach einiger Zeit ein violetter Ring. Die Reaktion dient z. B. in dieser Form zum Nachweis von Chondrin und Mucin in Gelatine.

b) Fällungsreaktionen. 1. *Hitzekoagulation. Manche Eiweißkörper, besonders Albumine, Globuline und Hämoglobin, werden aus ihren Lösungen bei bestimmten Koagulationstemperaturen, besonders bei schwach essigsaurer Reaktion (isoelektrischer Punkt, vgl. S. 355) ausgefällt.

2. *Salzfällung und Alkoholfällung. Als hochmolekulare Kolloide werden alle Proteine durch *konz.* Salzlösungen, besonders bei schwach saurer (isoelektrischer) Reaktion, ausgeflockt. Man verwendet am besten *konz.* Ammoniumsulfatlösungen. Desgleichen werden sie durch Äthylalkohol ebenfalls bei isoelektrischer Reaktion gefällt.

3. *Tanninfällung. Eine der schärfsten Eiweißreaktionen ist die Fällung mit Tanninlösungen bei schwach saurer Reaktion. Man verwendet zweckmäßig das folgende Reagens: 70 *g* Tannin und 100 *g* Kochsalz in 950 cm^3 Wasser, Zusatz von 50 cm^3 Eisessig.

4. Klinische Eiweißreaktionen (F. MÜLLER und F. SACHS, Medizinisch-chemische und mikroskopische Technik. S. 43 ff. Leipzig 1923).

a) *Sulfosalicylsäureprobe. Einige Kubikzentimeter Harn werden bei gewöhnlicher Temperatur mit wenigen Tropfen einer 20—30%igen Sulfosalicylsäurelösung versetzt. Bei Anwesenheit von Eiweiß entsteht eine je nach der Menge mehr oder weniger starke Trübung oder ein Niederschlag. Bei Betrachtung gegen einen schwarzen Hintergrund ist die Probe, verglichen mit dem klar filtrierten Harn, sehr empfindlich.

b) Pikrinsäurefällung mit dem ESBACHschen Reagens. Das Reagens besteht aus 10 *g* Pikrinsäure und 20 *g* Citronensäure in 1000 *cm*³ Wasser. Man gießt die filtrierte zu prüfende Flüssigkeit in ein käufliches „Albuminometer", ein dickwandiges, weites, mit Teilung versehenes Reagensglas, bis zur Marke U und füllt bis zur Marke R das ESBACHsche Reagens auf. Man verschließt das Gefäß und schüttelt mehrmals vorsichtig zwecks Vermeidung des Schäumens um, läßt in senkrechter Lage stehen und liest nach 24ʰ die Sedimentierhöhe ab. Bei Eiweißmengen über 4‰ ist die Flüssigkeit (Harn) entsprechend zu verdünnen.

c) *Salpetersäureprobe. Noch schärfer und als beste klinische Eiweißprobe ist die HELLERsche Salpetersäureprobe zu bezeichnen. Über 1—2 *cm*³ *konz.* reiner Salpetersäure schichtet man vorsichtig die klar filtrierte Flüssigkeit (Harn), die man bei schief gehaltenem Reagensglas allmählich an der trockenen Wand, ev. aus einem dünn ausgezogenen Glasrohr, herabfließen läßt. Bei Anwesenheit von Eiweiß tritt an der Grenze beider Flüssigkeiten ein scharfer Ring, bei ganz kleinen Mengen aber erst nach einigen Minuten, auf.

Täuschungen sind möglich in *konz.* Harnen durch salpetersauren Harnstoff (der Niederschlag ist jedoch hier krystallinisch), durch Harnsäure (hier löst sich jedoch der Ring beim leichten Erwärmen), durch Harzsäuren bei entsprechenden medikamentösen Darreichungen, wie z. B. Terpentin u. dgl. (der Niederschlag löst sich jedoch bei Alkoholzusatz), endlich durch Schleimeiweiß (doch steht hier der Ring nicht an der Grenzfläche der Flüssigkeit, sondern in der Harnschicht und ist unscharf).

Nach der Methode von BRANDBERG ist die Salpetersäurefällung quantitativ nach einem „Verdünnungsverfahren" in folgender Weise auszuführen: Wenn 0,033‰ Eiweiß vorhanden ist, tritt der Ring eben deutlich nach 2—2½′ auf. Man verdünnt den filtrierten Harn so weit, daß bei Durchführung der Reaktion eben nach 2—2½′ noch die Reaktion gegen einen schwarzen Hintergrund zu beobachten ist. 10fach verdünnter Harn, bei dem die Reaktion eben noch auftritt, enthielt demnach 0,33‰; 30fach verdünnter etwa 1‰ Eiweiß.

d) *Fällungen mit Schwermetallsalzen und kolloidem Eisenhydroxyd. Im Vergleich zu den vorher genannten Fällungsmitteln sind die Schwermetallsalzfällungen wenig charakteristisch. Es fällen gut: kalt gesättigte Bleiacetat-, Kupferacetat-, wenig gut Eisenchlorid- und Eisenacetat-, Quecksilberchlorid-, Zinkacetat-, Uranylacetat-Lösungen.

Praktische Bedeutung für die restlose „Enteiweißung" von Lösungen, die für die Bereitung von pharmazeutisch oder analytisch zu verwendenden Lösungen wichtig ist, besitzt jedoch die Fällung mit kolloidem Eisenhydroxydsol (MICHAELIS und RONA, *Biochem. Ztschr.* **8**, 356 [1908]; **14**, 476 [1908]; OPPLER und RONA, ebenda **13**, 121 [1908]). Durchführung: Um z. B. den Milchzuckergehalt der Molken zu bestimmen, rührt man zur Enteiweißung in die auf etwa 400 *cm*³ verdünnte wässerige Lösung von 25 *cm*³ Molken 20 *cm*³ des käuflichen Ferrum oxydatum dialysatum (5%ig, MERCK) ein und gibt aus einer Pipette etwa $n/_5$-*NaOH* bis zur schwachen Blaufärbung gegen rotes Lackmuspapier zu, läßt möglichst gut absitzen und filtriert. Das Filtrat verhält sich dann gegen das HELLERsche Reagens (vgl. oben) völlig negativ, und es kann der Zucker nunmehr mit FEHLINGscher Lösung bestimmt werden (vgl. dazu GRIMMER, Milchwirtschaftliches Praktikum. Leipzig 1926, S. 52).

e) Fällung durch „Alkaloidreagenzien". Gewisse komplexe Säuren, die auch als Alkaloidreagenzien dienen, besitzen Fällungsvermögen für Eiweiß. An erster Stelle steht die Phosphorwolframsäure*, welche auch Eiweißabbauprodukte fällt, die Phosphormolybdänsäure, ferner Ferrocyanwasserstoffsäure (in Form von Ferrocyankalium und Essigsäure auch klinisch gebraucht), ferner komplexe Jodverbindungen, wie Jodquecksilber-Jodwasserstoffsäure, Jodcadmium-Jodwasserstoffsäure, die vor allem für Peptonfällungen verwendet werden (A. KOSSEL und F. WEISS, *Ztschr. physiol. Chem.* **68**, 166 [1910]). Auch saure Farbstoffe und hochmolekulare andere saure Verbindungen, wie Nucleinsäure, Chondroitinschwefelsäure, fällen die Proteine bei saurer Reaktion (vgl. die Eiweißstoffe als Kolloide, S. 354).

Physikalische Eigenschaften. So vielgestaltet die Eiweißstoffe in ihrem natürlichen Vorkommen erscheinen, so gleichförmig sind die meisten nach der Abtrennung von Begleitstoffen und Vernichtung der durch Wachstum und physiologische Besonderheiten veranlaßten physikalischen Struktur. Im trockenen Zustande stellen sie fast alle weiße, amorphe Pulver dar. Nur gewisse Arten, vorzugsweise Globuline der Ölsamen und Vitelline in Fischeiern, die sog. Dotterplättchen (vgl. z. B. STEUDEL und Mitarbeiter, *Ztschr. physiol. Chem.* **127**, 210, 220 [1923]; **131**, 60, 99, 151 [1923]), kommen krystallinisch vor.

Krystallisierbar sind vor allem die Albumine der Vogeleier, des Pferde- und Kaninchenblutes, der Kuhmilch, Globuline aus Hühnereiweiß und Pflanzensamen, das BENCE-JONESsche Harneiweiß. Die Krystalle, häufig Oktaeder, gehören dem regulären hexagonalen System an. Die Krystallisation ist aber keineswegs ein Zeichen für Reinheit oder Einheitlichkeit des Proteins.

Nur wenige „Einfache Eiweißstoffe" (S. 358) sind gefärbt, nämlich die Algenfarbstoffe Phykoerythrin und Phykocyanin, die zu den Globulinen gehören (MOLISCH, Botan. Zeitung **1894**, 177; LEMBERG, *A.* **461**, 46 [1928]; *Naturwiss.* **17**, 541 [1929]). Die anderen „Chromoproteide", wie Hämoglobin, Oxyhämoglobin und Hämocyanin, sind „Zusammengesetzte Eiweißstoffe" mit einer farbstoffartigen prosthetischen Gruppe (vgl. S. 359). Das eisenhaltige Hämoglobin, der Blutfarbstoff, ist rot. Das kupferhaltige Hämocyanin, das in der Blutflüssigkeit von Cephalopoden vorkommt, ist in

sauerstoffhaltigem Zustande rein blau (HENZE, *Ztschr. physiol. Chem.* **33**, 370 [1901]; **43**, 290 [1904]), das vanadiumhaltige Ascidienchromogen braun (HENZE, ebenda, **72**, 494 [1911]; **79**, 215 [1912]; **86**, 340 [1913]), das Phykoerythrin der Meeresalgen (Florideen) rot, das Phykocyan (aus Cyanophyceen) blau. Letztere beide sind frei von Metallkomponenten und durch Fluorescenz ausgezeichnet.

Die einfachen Proteine drehen in wässeriger Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, einige zusammengesetzte Proteine (Hämoglobin, Nucleoproteide) nach rechts. Die Drehung ist von der Wasserstoffionenkonzentration, dem Salzgehalt und der Temperatur stark abhängig. So zeigt Gelatine eine sog. „Mutarotation", eine reversible Abnahme bzw. Zunahme der Drehung zwischen 15 und 35° von $\alpha[_D] = -313$ bis $\alpha[_D] = +141$ (SMITH, *Journ. Ind. engin. Chem.* **12**, 878 [1920]). Die Proteine besitzen einen hohen Brechungskoeffizienten, der, mit Refraktometer oder Interferometer gemessen, für quantitative Untersuchungen, z. B. der Verdauungsgeschwindigkeit von Eiweiß (FRIEDERICH, *Chem.-Ztg.* **37**, 265 [1923]; KUPELWIESER und RÖSLER, *Biochem. Ztschr.* **136**, 38 [1923]) und Konzentrationsbestimmung von Leim und Gelatine (WALPOLE, *Kolloid-Ztschr.* **13**, 241 [1913]) verwendet wird. Sie zeigen charakteristische Ultraviolettabsorption und Fluorecsenz im filtrierten Ultraviolettlicht (PRINGSHEIM und GERNGROSS, *B.* **61**, 2011 [1928]; LEMBERG, l. c.). Sie sind geruch- und im allgemeinen geschmacklos. Sie weisen Verbrennungswärmen von 5000 bis 6000 *Cal.* für 1 *g* Eiweiß auf, z. B. 5867 für Casein. Reine Eiweißlösungen beeinflussen nicht wesentlich die Oberflächenspannung des Wassers, in Verbindung mit oberflächenaktiven Stoffen ist jedoch die Wirkung auf das System beträchtlich (LECOMTE DU NOUY, Science **61**, 472; *Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 587).

Über *Mol.-Gew.* und Kolloidchemie der Proteine vgl. S. 353 und S. 354.

Zusammensetzung und Bau der Eiweißkörper. Das Charakteristische in der elementaren Zusammensetzung der Proteine ist der hohe *N*-Gehalt, der von 11—18% schwankt und sich meist um 16—17% bewegt. Ein geringer *S*-Gehalt von etwa 1% und darunter ist allgemein; er erreicht nur bei dem Keratin etwa 5%. Schwefelfrei sind Protamine und Bakterienproteine. Phosphor kommt nur bei den zusammengesetzten Eiweißkörpern, den Phosphorproteiden und Nucleoproteiden, (vgl. S. 359) vor. Sonst ist die elementare Zusammensetzung der verschiedenen Proteine nur wenig charakteristisch verschieden.

Elementare Zusammensetzung:

	C	*H*	*N*	*S*	*P*	*O*
Hämoglobin[1]	54,7 %	7,0 %	17,4 %	0,42 %	—	20,1 %
Pferdeserumalbumin (kryst.)[2]	52,9 %	7,1 %	16,0 %	1,8 %	—	22,3 %
Fibrinogen (HAMMARSTEN)[3]	52,9 %	6,9 %	16,7 %	1,3 %	—	22,3 %
Gelatine[4]	51,5 %	7,1 %	18,2 %	0,5 %	—	—
Säurecasein (HAMMARSTEN)[5]	53,0 %	7,1 %	15,7 %	0,76 %	0,85 %	—
Mucin, Sputumschleim[6]	48,2 %	6,9 %	10,8 %	1,42 %	—	31,7 %

Literatur: [1]) ABDERHALDEN, *Ztschr. physiol. Chem.* 37, 484 [1903]. — [2]) ABDERHALDEN, *Ztschr. physiol. Chem.* 37, 495 [1903]. — [3]) *Pflügers Arch.* **22**, 431 [1880]. — [4]) SADIKOFF, *Ztschr. physiol. Chem.* 48, 130 [1906]. — [5]) *Ztschr. physiol. Chem.* 7, 227 [1883]. — [6]) MÜLLER, *Ztschr. Biol.* **42**, 468 [1901].

I. *Die natürlichen Aminosäuren.*

Der hohe Stickstoffgehalt der Eiweißkörper ist durch ihre Bausteine, in die sie unter Wasseraufnahme bei hydrolytischer Spaltung durch Säuren, Laugen und Fermente zerfallen, veranlaßt. Diese Bausteine sind α-Aminosäuren mit Ausnahme von Prolin und Oxyprolin.

a) Monoaminocarbonsäuren.

1. Glykokoll, Glycin, α-Aminoessigsäure, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Die einfachste Aminosäure. Der Organismus ist offenbar selbst imstande, sie zu bilden, da Casein, Albumin, Hämoglobin frei, viele Pflanzenproteine arm an Glykokoll sind, dennoch aber, ohne Ausfallserscheinungen zu veranlassen, der Ernährung dienen. Dabei besteht z. B. etwa ¹/₄ der Eiweißsubstanz der tierischen Haut (Kollagen) aus Glykokoll.

2. Alanin, (+) α-Aminopropionsäure[1], $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. (+) Alanin steht in sterischer Beziehung zur biologisch wichtigen Fleischmilchsäure (Bildung aus Glucose bei der Muskelkontraktion) und damit zum Kohlehydratstoffwechsel (vgl. S. 342). Es ist auffallend, daß eine große Zahl von anderen Aminosäuren unmittelbar Derivate von Alanin sind, nämlich: Cystin, Cystein, Histidin, Isoleucin, Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan, Valin, Serin.
3. Serin, (−) α-Amino-β-oxy-propionsäure, $OH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.
4. α-Aminobuttersäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.
5. Valin, (+) α-Aminoisovaleriansäure, $(CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.
6. Leucin, (−) α Aminoisocapronsäure, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.
7. Isoleucin, (+) α-Amino-β-methyläthylpropionsäure, $(CH_3)(C_2H_5)CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.
8. Norleucin, (+) α-Amino-n-capronsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

Die unter 4−8 genannten Aminosäuren bilden, wie F. EHRLICH entdeckte, bei der alkoholischen Gärung die Fuselöl-Alkohole (Bd. **I**, 458).

9. Cystin, (−) Di-(α-amino-β-thiopropionsäure), Cysteindisulfid,

$$CO_2H \cdot CH(NH)_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H.$$

Es ist der schwefelhaltige Bestandteil des Eiweiß. Durch Alkali wird Schwefelwasserstoff abgespalten, worauf die „Schwefelblei-Reaktion" der Proteine (S. 337) beruht. Die Keratine (Haare, Nägel, Klauen) sind besonders reich an Cystin (bis zu 15%). Es bildet den wesentlichen Bestandteil im Haarwuchsmittel Humagsolan der FATTINGER-A.-G., Berlin. Die biologische Wichtigkeit wird durch die Bedeutung des Glutathions, eines Dipeptides, Glutanyl-cystein, für die Oxydationsprozesse der lebenden Zelle gezeigt. Bei $p_H < 6{,}8$ ist Cystein beständig, das sich alsdann aus dem Disulfid durch H_2-Aufnahme bildet (Wasserstoff-Acceptor), also Oxydation auslöst. Bei $p_H > 7{,}4$ wird unter H_2-Abgabe das Disulfid regeneriert (HOPKINS, Biochem. Journal **12**, 286 [1921]; **17**, 586 [1923]; **19**, 787 [1925]). Cystein findet sich somit in den verschiedensten Geweben und Organen. Es ist Träger der ARNOLDschen Farbreaktion, bei der 1−2 cm^3 Lösung, mit 2−4 Tropfen einer 4−5%igen Nitroprussidnatriumlösung und einigen Tropfen ganz verdünnter Natronlauge versetzt, purpurrote Färbung geben. Wahrscheinlich ist Cystin oder Cystein der Ausgangsstoff der schwefelhaltigen „Reifungssubstanz" (Senföle) der Photogelatine (SHEPPARD, Photograph. Journ. **65**, 8, 380 [1925]).

$$\begin{array}{l} HS \cdot CH_2 - CH - CO_2H \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\; NH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\; CO - CH_2 - CH_2 - CH(NH_2) - CO_2H \end{array}$$

Glutathion

10. Phenylalanin, β-Phenyl-α-aminopropionsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Im Pflanzenreich verbreitet, bildet bei alkoholischer Gärung Phenyläthylalkohol, der im Rosenöl vorkommt.

11. Tyrosin, (−) p-Oxyphenyl-alanin, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) . CO_2H$. Träger der MILLON-, Xanthoprotein-, PAULYschen Diazo- und auch technisch wichtiger Farbreaktionen, so der rötlichen „Quecksilberbeizen" für natürliches Horn, der Schildpatt imitierenden Hornbeize mit Salpetersäure (E. BEUTEL, *Ztschr. angew. Chem.* **1915**, 170). Auch wichtige biologische Pigmentierungen der Haare, der Haut, gewisser Geschwülste, vielleicht auch natürlicher Blau-, Grün- und Rotfärbungen (vgl. ABDERHALDEN und GUGGENHEIM, *Ztschr. physiol. Chem.* **54**, 331 [1908]; **57**, 329 [1908]) gründen sich auf Tyrosinreaktionen. Das Tyrosin wird zunächst durch pflanzliche Fermente, die Tyrosinasen, zu Orthodiphenolen (Dioxyphenylalanin, „Dopa") oxydiert und durch andere Chromo-Oxydasen alsdann weiter verwandelt (C. OPPENHEIMER, Lehrbuch der Enzyme, 1927, S. 627). Es besitzt große biologische Bedeutung. So stehen die beiden bisher in ihrer Konstitution aufgeklärten Hormone, das Adrenalin der Nebenniere, $(OH)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$, und das Thyroxin der Schilddrüse, in naher Beziehung zum Tyrosin.

$$HO-C_6H_2J_2-O-C_6H_2J_2-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H$$

Thyroxin

Ein anderes jodiertes Tyrosin ist die Jodgorgosäure aus Gorgonia Carolinii. Eine entsprechende Bromverbindung: $HO-C_6H_2Br_2-CH_2 \cdot CH(NH_2)-CO_2H$, die Bromgorgosäure, wird aus Gorgoniaceen gewonnen. In Vicia Faba und anderen Bohnen findet sich Dioxyphenylalanin (GUGGENHEIM, *Ztschr. physiol. Chem.* **88**, 276 [1913]; WASER und LEWANDOWSKI, *Helv. chim. Acta* **4**, 657 [1921]). Durch alkoholische Gärung entsteht aus Tyrosin das in gegorenen Flüssigkeiten und im Honig stets sich vorfindende Tyrosol, durch Fäulnis oder Erhitzen über den Schmelzpunkt das „biogene Amin" p-Oxyphenyläthylamin (Tyramin), das, durch eine blutdruckerhöhende und uteruskontrahierende Wirkung ausgezeichnet, in der Pharmazie verwendet wird und im Tenosin der *I. G.* enthalten ist.

---

[1] (+) bedeutet, die natürliche Aminosäure ist in wässeriger Lösung rechts, (−) links drehend.

b) Heterocyclische Aminosäuren.

12. Tryptophan, (−) Indol-Pr-3-α-aminopropionsäure, $C_8H_6N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Der chromophore Charakter des Indolringes zeigt sich in vielen Farbenreaktionen. Tryptophan ist der Träger der Eiweißreaktionen von ADAMKIEWICZ und der anderen Tryptophan-Aldehyd-Reaktionen (S. 337). Mit Bromwasser geben tryptophanhaltige Proteine, wenn sie mit tryptischen Fermenten gespalten werden, Violettfärbung, die vom abgespaltenen Tryptophan herrühren. Diese Färbung gibt nur das freie, nicht das gebundene Tryptophan. Die Reaktion dient auch klinisch für die Feststellung der Fermentwirksamkeit in Verdauungsflüssigkeiten.

Tryptophan wird leicht aus dem Eiweiß abgespalten; es ist leicht zersetzlich und kann deshalb aus dem Eiweiß nur durch die milde enzymatische Hydrolyse gewonnen werden. Es bildet mit Tyrosin, Cystin und Lysin die Hemigruppe der Proteine (S. 351). Es ist mit diesen die hauptsächliche Ursache der Dunkelfärbung (Humin-, Melaninbildung) bei der Eiweißhydrolyse mit Säuren. Biologischer Abbau des Tryptophans führt zum Indol und Skatol, die in den Fäkalien vorkommen, zu Indolderivaten im pathologischen Harn, welche Ursache der „Indikanurie", Blaufärbung des Harns bei Behandlung mit Eisenchlorid (Indigobildung durch Indoxyl), sind. Auch die „EHRLICHsche Diazoreaktion" (Schütteln des ammoniakalischen Harnes mit Diazobenzolsulfosäure) bei fieberhaften Erkrankungen, wie Phthise, Masern, Typhus, Pneumonie, ist auf Indolderivate zurückzuführen.

13. Histidin, (−) β-Imidazol-α-aminopropionsäure, $C_3H_3N_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, gibt die PAULYsche Diazoreaktion. Durch Fäulnis wird Kohlensäure abgespalten; es entsteht dabei aus der physiologisch kaum wirksamen Aminosäure das proteinogene Histamin, das zu den pharmakodynamisch wirksamsten Substanzen gehört, noch in Verdünnungen von 1 : 500 000 000 den virginalen Uterus des Meerschweinchens kontrahiert, in Verdünnungen von 1 : 250 000 000 die Darmperistaltik beeinflußt. Es wirkt stark blutdrucksenkend. Ist in den Extrakten aus Mutterkorn (secale cornutum), als Chlorhydrat neben p-Oxyphenyläthylamin im Tenosin (*I. G.*) enthalten.

14. Prolin, (−) α-Pyrrolidincarbonsäure, $C_4H_8 \cdot CO_2H$, stark süß.

15. Oxyprolin, (−) γ-Oxy-pyrrolidin-α-carbonsäure, $C_4H_7 \cdot OH \cdot CO_2H$. Die Zuführung der beiden besonders im Glutin (Leim) vorkommenden Aminosäuren ist für den Organismus entbehrlich, der sie offenbar selber aufbauen kann.

16. Arginin (+) δ-Guanido-α-amino-valeriansäure,

$$HN = C(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H.$$

Die am weitesten verbreitete Aminosäure, die einzige, die in allen bisher untersuchten Proteinen gefunden wurde. Das Salmin, das Protamin des Lachsspermas, besteht zu 87% aus Arginin. Biologisch von großer Bedeutung. Argininphosphorsäure, die in beträchtlichen Mengen im Muskel der Wirbellosen vorkommt, spielt offenbar für den Zuckerstoffwechsel bei der Muskelbewegung eine Rolle, bei den Wirbeltieren die verwandte Kreatinphosphorsäure (MEYERHOF und LOHMANN, *Naturwiss.* **16**. 47, 726 [1928]). Beachtenswert ist die Tatsache, daß das Syntalin (*Schering*), ein für die perorale Darreichung brauchbares Antidiabeticum, ein Dekamethylen-diguanidin ist. Abkömmlinge des Arginins sind:

Ornithin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, das als Dibenzoylverbindung, Ornithursäure, im Vogelharn vorkommt und durch Alkalieinwirkung oder ein spezifisch argininspaltendes Ferment, Arginase, aus Arginin unter gleichzeitiger Harnstoffbildung entsteht.

Durch Fäulnis entsteht unter Kohlensäureabspaltung aus Ornithin das biogene Amin, die Fäulnisbase Putrescin, Pentamethylendiamin. Agmatin ist das biogene Amin, das durch Kohlensäureabspaltung aus dem Arginin selber gebildet wird und im Heringssperma vorkommt.

17. Lysin, (+) α-ε-Diaminocapronsäure, $H_2N \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Biologisch wichtige Aminosäure. Das Zein, das hauptsächlichste Eiweiß des Mais, ist frei von ihm, Maismehl deshalb keine „komplette" Eiweißnahrung. Bei einseitiger Ernährung mit Mais entsteht eine Mangelkrankheit Pellagra. Der Lysinmangel ist eine der Ursachen dieser z. B. in Italien und Rumänien auftretenden Volkskrankheit. Durch Kohlensäureabspaltung aus Lysin wird die Fäulnisbase „Kadaverin", Hexamethylendiamin, gebildet.

c) Monoaminodicarbonsäuren.

18. Asparaginsäure, (+) Aminobernsteinsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Vorwiegend als Amid „Asparagin" in den Proteinen besonders der Pflanze (Bd. **I**, 638).

19. Glutaminsäure, (+) α-Aminoglutarsäure. Findet sich vorwiegend als Amid,

$$NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H.$$

Der Gehalt an Ammoniak, das sich stets als ein nicht zu vernachlässigender Bestandteil der Proteine bei der Hydrolyse findet, steht mit dem Gehalt der beiden Monoaminodicarbonsäuren im Zusammenhang. Sie bilden den wesentlichen Bestandteil mancher Pflanzensamenproteine; so enthält Hordein aus Gerste 37% Glutaminsäure. Bei der Keimung der Samen entstehen durch proteolytische Fermente große Mengen freier Asparagin- und Glutaminsäure bzw. deren Amide, vielleicht als eine Art Einheitsbaustein für den späteren Eiweißaufbau. So enthält die Trockensubstanz des Keimpflänzchens von Lupinus angustifolius 30% Asparagin (O. LÖW, *Chem.-Ztg.* **1920**, 417). Glutaminsäure ist die Muttersubstanz der Bernsteinsäure, welche durch alkoholische Gärung in Bier, Wein u. s. w. entsteht (F. EHRLICH, *Landwirtschl. Jahrbch.* **1909**, Ergänz.-Bd. **5**, 307). Das Natriumsalz der Glutaminsäure wird in Japan als Geschmackskorrigens, das schmackhafte Salz Ahi-No-Moto der S. SUZUKI & Co. Ltd., Tokio, gebraucht.

20. (+) β-Oxyglutaminsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (DAKIN, Biochemical Journ. **12**, 290 [1918]; *Ztschr. physiol. Chem.* **130**, 159 [1923]). Eine erst neuestens aufgefundene natürliche Aminosäure.

d) Unsichere Aufbaustoffe bzw. Spaltprodukte der Eiweißkörper.

1. Oxyaminobuttersäure aus Glutelin, einem Protein aus Hafermehl (SCHRYVER und BUSTON *Proceed. Roy. Soc. London,* B. **99**, 476 [1926]; *Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 1953).

2. $C_4H_{11}O_3N$ aus einem Pflanzensamenprolamin (GORTNER und HOFFMANN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 580 [1925]).
3. Oxyvalin, ebenfalls aus Glutelin (l. c. SCHRYVER und BUSTON).
4. Diamino-trioxy-dodekansäure, aus Casein (E. FISCHER und ABDERHALDEN, *A.* **393**, 99 [1913]).
5. Lysatinin, $C_6H_{13}O_2N_3$, aus Casein (DRECHSEL, Archiv für Anatomie und Physiologie **1891**, 248; SIEGFRIED, *Ztschr. physiol. Chem.* **35**, 192 [1902]).
6. Oxylysin, $C_6H_{14}O_3N_2$, vermutlich $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, aus Fischleim und Pflanzeneiweiß (SCHRYVER, BUSTON, MUKHERJEE, *Proceed. Roy. Soc. London*, B. **98**, 58 [1925]; *Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 402).
7. Thioaminsäure $C_5H_{11}SNO_2$ aus Hefe (MÜLLER, Journ. biol. Chem. **56**, 157; *Chem. Ztrlbl.* **1923**, III, 298; ODAKE, Biochem. Journ. **161**, 446; *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 142.

II. Eigenschaften, Reaktionen und Synthese der Aminosäuren.

1. Physikalische Eigenschaften.

Die Aminosäuren sind farblose, schön krystallisierende Körper; mit Ausnahme von Cystin und Tyrosin sind sie in Wasser leicht löslich, in organischen Lösungsmitteln sind sie schwer- oder unlöslich. Viele Aminosäuren schmecken süß, die Aminodicarbonsäuren sauer. Die meisten zersetzen sich beim Erhitzen, ohne einen scharfen *Schmelzp.* zu geben. Eine Charakterisierung auf diese einfache Weise ist nicht möglich. Die an und für sich große Bedeutung besitzende optische Aktivität kann jedoch zu Identifizierung und Feststellung des Reinheitsgrades dienen.

Alle natürlich vorkommenden Aminosäuren, mit Ausnahme von Glykokoll, sind optisch aktiv. Und zwar gibt es in wässeriger Lösung links (−) und rechts (+) drehende Aminosäuren (vgl. S. 340), doch gehören wahrscheinlich alle ein und derselben Reihe (der l-Reihe) an und besitzen somit die gleiche Konfiguration. Nach grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiet (E. FISCHER und RASKE, **40**, 1051 [1907]; *B.* **41**, 893 [1908]; SÖRENSEN, *Ztschr. physiol. Chem.* **44**, 448 [1905]) konnte neuerdings die Frage der Konfigurationsbestimmung der Aminosäuren durch Einbeziehung der zugehörigen Oxysäuren (FREUDENBERG und RHINO, *B.* **57**, 1547 [1924]) ihrer Lösung nähergerückt werden. Es konnte gezeigt werden, daß Alanin und Milchsäure konfigurativ übereinstimmen, und daß *d*-Milchsäure in *l*-Alanin verwandelt werden kann. (CLOUGH, *Journ. Chem. Soc. London* **113**, 526 [1918]; K. FREUDENBERG und HUBER, *B.* 58, 1, 148 [1925]; FREUDENBERG und LUX, *B.* **61**, 1083 [1928]).

Im Anschluß hieran sei auf die leichte Änderung der Konfiguration der Aminosäuren hingewiesen, die bei der als „WALDENsche Umkehrung" bezeichneten Reaktion stattfindet. Diese Reaktion läuft auf eine Umkehrung der Drehungsrichtung der Aminosäuren hinaus (vgl. S. 343).

2. Chemische Eigenschaften und Umsetzungen der Aminosäuren.

Sie sind durch die Atomgruppierung $\overset{H}{>}C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ ausgezeichnet. Die Eigenschaften der Aminosäuren und Proteine, so auch die optische Aktivität, werden im wesentlichen durch diese charakteristische Gruppe entschieden. Man kann in chemischer Hinsicht vielfach die Aminosäuren als Eiweißmodelle betrachten (vgl. S. 353, 354).

a) Die Formel der Aminosäuren.

Obwohl die Aminosäuren eine saure (CO_2H) und eine basische (NH_2) Gruppe besitzen, reagieren sie in wässeriger Lösung neutral oder schwach sauer. Man hat diese innere Neutralisation nach dem Beispiel des Glykokollbetains $(CH_3)_3(OH)N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, das sofort unter Wasserabspaltung in das beständige Anhydrid $(CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$ (Ring N–O) übergeht, zum Ausdruck gebracht. Das Glykokoll selbst würde danach die Formel besitzen: $(H)_3N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$ (Ring N–O). Aus dem anomalen Verhalten der Betaine in sterischer Hinsicht wurde (PFEIFFER, *B.* **55**, 1762, 1769 [1922]) auf eine dipolare Formel der freien Aminosäuren geschlossen, z. B. Glykokoll: $+N(H)_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O—$.

Die Aminosäuren verhalten sich tatsächlich nicht ausschließlich wie Betaine. Es konnte gezeigt werden, daß sie wie Carbonsäuren titrierbar sind, wenn sie sich in alkoholischer Lösung befinden (WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ, vgl. S. 344). Es muß daher in alkoholischer Lösung statt der Betain-Formel die offene Formel $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (für Glykokoll) angenommen werden.

Bisher ist es nicht gelungen, die desmotropen Formen einer Aminosäure zu isolieren.

b) Chemische Reaktionen der Aminosäuren.

1. Salzbildung. Die Aminosäuren bilden gemäß ihrer amphoteren Natur sowohl mit Basen wie mit Säuren Salze. Von den Verbindungen mit Basen sind besonders die Kupfer-, Silber- und Bleisalze von Bedeutung, da sie sich häufig wegen ihrer Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit zur Isolierung einzelner Aminosäuren eignen. Von den Salzen mit Säuren werden aus denselben Gründen die Chlorhydrate, Pikrate, Pikrolonate und Phosphorwolframate hergestellt.

Mit Neutralsalzen und auch mit organischen Molekülen (PFEIFFER, *Collegium,* **1926**, 485) entstehen krystallisierte Komplex- und Doppelverbindungen, z. B.

$$CaCl_2 \cdot 3\,NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$

(PFEIFFER und Mitarbeiter, *Ztschr. physiol. Chem.* **81**, 329 [1912]; **133**, 22, 180 [1924]; **135**, 16 [1924]).

2. Esterbildung. Zur Darstellung wird in die absolut alkoholische Lösung der Aminosäuren HCl eingeleitet. Die Chlorhydrate werden mit *konz.* Kalilauge und Kaliumcarbonat bei niedriger Temperatur zerlegt, die Ester mit Äther aufgenommen (vgl. S. 347). Die am häufigsten hergestellten Äthylester sind stark alkalische Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch. Sie lösen sich im Gegensatz zu den freien Säuren leicht in organischen Lösungsmitteln. Von den mit Säuren gebildeten Salzen sind die Chlorhydrate, Pikrate und Pikrolonate wegen ihrer guten Krystallisationsfähigkeit für die Isolierung von Aminosäuren verwendbar. 2 Moleküle der freien Ester geben leicht unter Austritt von 2 Molekülen Alkohol die ringförmigen Diketopiperazine (vgl. S. 345). Mit Ammoniak entstehen Säureamide.

3. Acylverbindungen. Diese entstehen durch Ersatz eines Wasserstoffatomes der Aminogruppe durch einen Säurerest.

Zur Benzoylierung schüttelt man die Aminosäuren in wässeriger Lösung bei Gegenwart reichlicher Mengen Alkalibicarbonat mit einem Überschuß von Benzoylchlorid (Modifikation der SCHOTTEN-BAUMANNschen Reaktion durch E. FISCHER, *B.* **32**, 2454 [1899]). Formyl-Verbindungen können mit wasserfreier Ameisensäure hergestellt werden (E. FISCHER und WARBURG, *B.* **38**, 3998 [1905]). In alkalischer Lösung gelingen auch leicht Acylierungen durch Benzolsulfosäurechlorid und β-Naphthalinsulfosäurechlorid.

Die Acylverbindungen werden wegen ihrer Schwerlöslichkeit zum Nachweis, zur Charakterisierung und Isolierung der Aminosäuren oft herangezogen. Sie spielen auch für die Zerlegung der razemischen Form in die optisch-aktiven Komponenten eine Rolle.

4. Säurechloride. Sie entstehen aus den sorgfältig gepulverten, trockenen Aminosäuren bei Behandlung mit etwa der 10–15fachen Menge Acetylchlorid und der berechneten Menge Phosphorpentachlorid bei 0–20° (E. FISCHER, *B.* **38**, 605 [1905]).

5. Verbindungen mit Phenylisocyanat. Beim Schütteln der alkoholischen Lösung der Aminosäuren mit Phenylisocyanat wird ein Wasserstoffatom der Aminogruppe durch die Gruppe $-CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ ersetzt, es bilden sich Phenylureïdosäuren (E. FISCHER, *B.* **33**, 2381, 2386 [1900]).

$$C_6H_5\cdot N:CO - NH_2 \; CH_2\cdot CO_2H = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H.$$

Diese sind wegen ihrer Schwerlöslichkeit ebenso zur Abscheidung von Aminosäuren geeignet wie deren Verbindungen mit α-Naphthylisocyanat. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure entstehen unter Wasseraustritt die gut krystallisierenden Hydantoine (A. MOUNEYRAT, *B.* 2393 [1900].

6. Kondensation mit Harnstoff. Beim Kochen mit Harnstoff in Gegenwart von Barythydrat oder Wasser entstehen unter Austritt von Ammoniak Uraminosäuren, z. B.

$$NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

(LIPPICH, *B.* **41**, 2953 [1908]; *Ztschr. physiol. Chem.* **90**, 132 [1914]).

7. Bildung von Carbaminosäuren. Die mit Bariumhydroxyd versetzte wässerige Lösung einer Aminosäure wird in der Kälte durch Kohlensäure nicht gefällt, da das wasserlösliche Bariumsalz einer durch Addition von CO_2 an die Aminogruppe gebildeten Carbaminosäure entstanden ist (SIEGFRIED, *Ztschr. physiol. Chem.* **44**, 85 [1905]; ebenda **46**, 410 [1905]).

8. Ersatz der NH_2-Gruppe durch Hydroxyl. Salpetrige Säure bildet mit Aminosäuren unter N_2-Entwicklung leicht die zugehörigen Oxysäuren (vgl. S. 344).

9. Reaktion mit Aldehyden. Mit Formaldehyd bzw. Benzaldehyd und seinen Derivaten entstehen Methylen- bzw. Benzylidenaminosäuren.

10. Austausch von Aminogruppe gegen Halogen. Diese Reaktion wird durch Behandlung mit Nitrosylhalogeniden erreicht, wobei häufig eine „WALDENsche“ Umkehrung (S. 342) erfolgt, z. B. Verwandlung von l-Asparaginsäure-äthylester in d-Brombernsteinsäure-äthylester (E. FISCHER und RASKE, *B.* **40**, 1054 [1907]).

11. Umwandlung in Betaine. Sie gelingt durch erschöpfende Methylierung mit Dimethylsulfat (NOVÁK, *B.* **45**, 834 [1912]).

12. Carboxylabspaltung. Unter Freiwerden von Kohlensäure und Bildung des entsprechenden primären Amins zerfallen die Aminosäuren beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd oder beim bloßen Erhitzen über den Zersetzungspunkt im Vakuum. Diese Amine (proteinogene Amine) entstehen auch durch Bakterienwirkung (S. 341, 353).

13. Bei der Vergärung durch Hefe in Gegenwart von Zucker werden die um 1 C-Atom ärmeren Alkohole gebildet (Fuselölbildung, vgl. S. 340).

14. Die GRIGNARDsche Reaktion. Durch sie werden Aminosäureester in Aminoalkohole übergeführt. (PAAL und WEIDENKAFF, *B.* **39**, 810 [1906]).

15. Oxydation. Oxydationsmittel, wie H_2O_2, $NaOCl$ u. a., geben meist die nächst niederen Aldehyde, Ammoniak und Säuren, wie Kohlensäure und Oxalsäure.

16. Reduktion. Reduktionsmittel bilden aus Aminoestern Aminoaldehyde (FISCHER, *A.* **365**, 7 [1909]; NEUBERG, *Biochem. Ztschr.* **20**, 456 [1909]) und Aminoalkohole (KARRER, *Helv. chim. Acta* **4**, 76 [1921]).

c) Allgemeine Synthesen der Aminosäuren.

1. Die STRECKERsche Cyanhydrinsynthese. Das aus Aldehydammoniak und Blausäure gebildete Cyanhydrin oder Aminonitril liefert bei der Hydrolyse die entsprechende Aminosäure (nach den folgenden Gleichungen entsteht Alanin)

$$CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot OH + HCN = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CN + H_2O$$
$$CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CN + 2\,H_2O = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H + NH_3.$$

Variiert man die Methode, indem man zu dem in ätherischer Lösung befindlichen Aldehyd äquimolekulare Mengen von Ammoniumchlorid und Cyanid zugibt, so lassen sich die Ausbeuten verbessern (N. ZELINSKY und G. STADNIKOFF, *B.* **41**, 2061 [1908]).

2. Die Umsetzung von Halogencarbonsäuren mit Ammoniak, z. B.

$$CH_2Cl \cdot CO_2H + NH_3 = CH_2(NH_2) . CO_2H + HCl.$$

3. Die Phthalimidmethode von GABRIEL. Man erhitzt die Halogenfettsäure mit Phthalimidkalium. Die Spaltung der entstehenden Phthalylverbindung gelingt durch Erhitzen mit starken Säuren.

4. Die Umwandlung von Ketosäuren in das Oxim oder Hydrazon und darauffolgende Reduktion mit Natriumamalgam.

Erwähnt seien auch die Darstellungen von Aminosäuren aus Aminoverbindungen durch oxydative Einführung der Carboxylgruppe (HEINTZ, *A.* **198**. 50 (1879]), durch Kondensationen (von Aldehyden und Hippursäure z. B., ERLENMEYER jun., *A.* **275**, 1 [1893]; **307**, 70 [1899]; **337**, 207 [1904]) sowie aus Halogenalkylaminen und anderen Verbindungen (vgl. dazu z. B. K. F. SCHMIDT, *B.* **57**, 704 [1924]; CURTIUS und SIEBER, *B.* **54**, 1430 [1921]; **55**, 1543 [1922]).

d) Allgemeine Methoden der quantitativen Bestimmung von Aminosäuren.

Neben der möglichst vollständigen Abscheidung schwerlöslicher Verbindungen, die bei manchen Aminosäuren gelingt, gibt es allgemeine Methoden zu ihrer quantitativen Bestimmung.

Sie beruhen darauf, daß die freien Amino- bzw. Carboxylgruppen analytisch erfaßt werden. In Polypeptiden und Proteinen sind die Carboxyl- und Aminogruppen paarweise miteinander verbunden (S. 345). Bei der hydrolytischen Aufspaltung (S. 346 u. 349) werden NH_2- und CO_2H-Gruppen frei. Der Abbau kann also durch Feststellung des Zuwachses an diesen Gruppen stufenweise verfolgt werden. Hierin liegt die ganz außerordentlich große Bedeutung der folgenden, zu diesem Zweck geeigneten Verfahren für Eiweiß- und Enzymforschung.

1. Formoltitration nach SÖRENSEN (*Biochem. Ztschr.* 7, 45 [1908]; vgl. auch ABDERHALDEN, Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden I, 1, S. 245 [1923]). Die Aminogruppe reagiert unter Bildung der Methylenaminosäure, die wie eine Fettsäure gegen Phenolphthalein titrierbar ist. Die Reaktion ist bei Überschuß von Formaldehyd und möglichst alkalischer Reaktion fast quantitativ:

$$CO_2H \cdot CH_2 \cdot NH_2 + CH_2O + KOH \rightleftarrows CO_2K \cdot CH_2 \cdot N = CH_2 + 2\,H_2O.$$

2. Alkalimetrische Titration der Aminosäuren und Polypeptide in alkoholischer Lösung nach WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ (*B.* **54**, 2988 [1921]; ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, VII, 289 [1923]).

Die Aminogruppe der freien Aminosäuren ist in 97%igem Alkohol nicht dissoziiert und daher ausgeschaltet, während die Carboxylgruppe mit Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert werden kann. Die Polypetide und Peptone verhalten sich hingegen schon in 40%igem Alkohol wie gewöhnliche Carbonsäuren. Auf dieses verschiedene Verhalten von Aminosäuren und Polypeptiden gründet sich eine einfache Methode, mit der in Gemischen beide Gruppen von Verbindungen alkalimetrisch bestimmt werden können. Man ermittelt zu diesem Zweck die zur Neutralisation gegen Phenolphthalein oder Thymolphthalein in 50%igem und in 97%igem Alkohol erforderliche Alkalimenge. Ein Gegenstück zu dieser Titration der Carboxyle in alkoholischer Lösung stellt die acidimetrische Bestimmung der Aminogruppen in Gegenwart von Aceton nach K. LINDERSTRÖM-LANG dar (*Ztschr. physiol. Chem.* **173**, 32 [1928]).

3. Die gasvolumetrische Bestimmung des abgespaltenen Stickstoffes nach VAN SLYKE (*B.* **43**, 3170 [1910]; Journ. Biolog. Chemistry **9**, 185 [1911]; **16**, 187 [1914]; **22**, 281 [1915]; **23**, 407 [1915]; vgl. auch ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, VII, 263 und TIERFELDERs Handbuch, S. 585). Sie beruht auf der Umsetzung

$$CO_2H \cdot CH_2 . NH_2 + HNO_2 = CO_2H \cdot CH_2 . OH + N_2 + H_2O.$$

III. Eigenschaften, Reaktionen und Synthesen der Polypeptide und Diketopiperazine.

Die Bedeutung dieser durch säureamidartigen Zusammenschluß der Aminosäuren entstehenden, ohne Frage auch in der Natur vorkommenden Verbindungen für die Proteinchemie berechtigt zu einer gesonderten Besprechung.

Polypeptide.

1. Physikalische Eigenschaften. Die Polypeptide sind bis auf einige Ausnahmen (z. B. einige Leucin- und Phenylalanin-peptide, Tetra- und Pentaglycylglycin) in Wasser leicht löslich. In absolutem Alkohol sind die meisten unlöslich. Sie haben keinen festen *Schmelzp.*, sondern zersetzen sich im allgemeinen von 200° an. Viele Polypeptide sind geschmacklos, andere haben einen faden, manche einen bitteren Geschmack, wie natürliche Peptone. Einige von ihnen bilden aus Lösungen Gallerten

und können erst nach weitgehender Reinigung krystallisiert erhalten werden. Die hochmolekularen, viele Kettenglieder enthaltenden synthetischen Peptide sind amorph und im physikalischen Verhalten den Peptonen ähnlich.

Im Gegensatz zu den meisten Aminosäuren drehen die optisch aktiven Polypeptide in wässeriger Lösung stark. Die Stereoisomerie kompliziert sich naturgemäß bei den Polypeptiden. So sind bereits vier Kombinationen möglich, wenn zwei einfache racemische Aminosäuren zu einem Dipeptid zusammentreten.

2. Chemische Eigenschaften und Umsetzungen. Die Polypeptide enthalten die Carboxyl- und Amino-Gruppe der Aminosäuren und geben daher alle an diese Gruppen geknüpften Reaktionen der Aminosäuren. Dazu kommt die Reaktionsfähigkeit der Peptidbindung *HN-CO*. Aus der Entstehungsgleichung eines Peptides (z. B. des aus 2 *Mol.* Glykokoll gebildeten) sind diese Verhältnisse ersichtlich:

$$CH_2(NH_2)\cdot CO_2H + CH_2(NH_2)\cdot CO_2H = NH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H + H_2O.$$

Die Reaktionsfähigkeit der Peptidbindung *HN·CO* äußert sich z. B. darin, wie die freie Aminogruppe Kohlensäure anzulagern. Besonders charakteristisch ist für sie die Biuretreaktion (S 336), die allerdings nur bei Häufung von Peptidbindungen auftritt; denn Dipeptide geben sie nicht. Erwähnenswert ist die offenbare Fähigkeit der Peptidbindung zur Enolisierung:

$$\begin{array}{ccc} NH{-}OC{-} & & NH{-}OC{-} \\ | & & \vdots \\ R{-}\overset{}{CH}{-}CO{-}NH{-} & \longrightarrow & R{-}C = C(OH)\cdot NH{-} \\ * & & \\ \text{Ketoform} & & \text{Enolform} \end{array}$$

Bei der Hydrolyse der Enolform können sich beide optischen Antipoden bilden, d. h. es entsteht die inaktive Form. Dies wird als Ursache der Racemisierung der Aminosäuren angesehen, die bei der vorhergehenden Alkalieinwirkung bei Brutschranktemperatur auf Proteine und nachheriger Zerlegung dieser Stoffe auftritt (KOSSEL und WEISS, *Ztschr. physiol. Chem.* **59**. 492; **60**. 311 [1909]; **84**, 1 [1913]; DAKIN, Journ. biol. Chem. **13**, 357 [1912]; DAKIN und DALE, Biochem. Journ. **13**, 248 [1919]).

Die leicht herstellbaren Ester von Dipeptiden gehen mit Ammoniak schnell in Diketopiperazine über. Polypeptidester sind im Gegensatz zu Aminosäureestern nicht flüchtig, so daß sie auf diese Weise leicht voneinander getrennt werden können (S. 351).

Von den Acylderivaten ist zu erwähnen, daß bei der Spaltung der Naphthalinsulfo-Verbindungen der Naphthalinsulforest an der Aminogruppe haften bleibt. Daher kann man auf diese Weise beurteilen, welche Aminosäure mit freier Aminogruppe sich an dem einen Ende eines unbekannten Peptides befindet (E. FISCHER und ABDERHALDEN, *B.* **40**, 3544 [1907]; ABDERHALDEN und FUNK, *Ztschr. physiol. Chem.* **64**, 436 [1910]).

3. Synthesen der Polypeptide. Die am meisten angewendeten Methoden sind die »Halogenacylmethode« und die Methode der »Verlängerung der Kette am Carboxyl«.

a) Halogenacylmethode. Durch Schütteln einer Aminosäure mit Halogenacylchlorid in alkalischer Lösung oder Einwirkung des Chlorides auf den Aminosäureester wird der Halogenacylrest in die Aminosäure eingeführt. Durch Austausch des Halogens gegen Ammoniak entsteht ein Dipeptid, das wiederum weiter zu einem höheren Peptid mittels der gleichen Halogenacylmethode aufgebaut werden kann (E. FISCHER und OTTO. *B.* **36**. 2106. 2982 [1903]). So entsteht aus Chloracetylchlorid (I) und Alanin das Chloracetylalanin (II), das mit NH_3 in Glycylalanin (III) verwandelt wird: I $ClCH_2\cdot COCl \rightarrow$ II $ClCH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H \rightarrow$ III $NH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

b) Verlängerung der Kette am Carboxyl. Das Halogenacylpolypeptid wird durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid-Suspension oder -Lösung in das entsprechende Säurechlorid verwandelt. Dieses Säurechlorid wird in alkalischer Lösung mit einer Aminosäure oder einem Peptid gekuppelt und mit Ammoniak behandelt (E. FISCHER. *B.* **37**. 3070 [1904]).

c) Aufspaltung der Diketopiperazine mit Säuren oder Alkalien (vgl. FISCHER und LEUCHS, *B.* **35**, 3798 [1902]; FISCHER. *B.* **35**, 1103 [1902]). So entsteht Glycyl-glycin nach folgender Gleichung

$$\begin{array}{l} HN{-}CH_2{-}CO \\ |\qquad\qquad\ \ \vdots \\ OC{-}CH_2{-}NH \end{array} - H_2O = NH_2{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}CH_2{-}CO_2H.$$

d) Beim einfachen Stehen von Glykokollester entsteht Triglycyl-glycinester (CURTIUS. *B.* **16**, 753 [1883]; *B.* **37**, 1284 [1904]).

Höhere Polypeptide können durch Alkoholabspaltung und gleichzeitig eintretende Verkettung aus einfacheren Peptidestern nach dem gleichen Reaktionschema dargestellt werden (FISCHER, *B.* **35**, 1100 [1902]).

Diketopiperazine (Aminosäureanhydride, Dioxopiperazine, Diacipiperazine).

1. Physikalische und chemische Eigenschaften der Diketopiperazine. Es sind meist recht gut krystallisierende Verbindungen, von denen einige jedoch eine bemerkenswerte Tendenz zur Gallertbildung zeigen (Glycyl-d-valinanhydrid, FISCHER und SCHEIBLER, *A.* **363**, 136 [1908]; FISCHER und ABDERHALDEN, *B.* **39**, 2319 [1906], Glycyl-l-tyrosinanhydrid). Einige besitzen bestimmbaren *Schmelzp.* Sie sind in Wasser, aber auch in siedenden organischen Mitteln, wie Aceton, Alkohol, Essigester, löslich. Die Untersuchungen der Diketopiperazine in bezug auf Konfiguration ließen verschiedene Stereoisomeriefälle auffinden. Diketopiperazine sind leichter aufspaltbar als Peptide. Sehr bemerkenswerte

Umsetzungen wurden an Diketopiperazinen beobachtet, die aus serinhaltigen Dipeptiden gewonnen waren, so die Hydrolyse zu der biologisch wichtigen Brenztraubensäure (BERGMANN, MIEKELEY und KANN, *Ztschr. physiol. Chem.* **146**, 247 [1925]), ferner die Polymerisierung zu hochmolekularen „eiweißähnlichen" Gebilden (BERGMANN, *Collegium* **1925**, 555).

Von Dioxydihydropiperazinäthern aus gelangt man zu Polypeptid-anhydriden, die Imidazolone bzw. Oxazolone oder Oxazoline sind (KARRER und GRÄNACHER, *Helv. chim. Acta* **6**, 1108 [1923]; **7**, 763 [1924]; **8**, 203, 205, 211, 865, 873 [1925]). Gegenüber verdünnten Säuren verhalten sich die Imidazolone und Oxazole zum Teil charakteristisch proteinartig; es entstehen peptidartige Verbindungen.

Diketopiperazine sind methylierbar und zu Methylpiperazinen reduzierbar (ABDERHALDEN und HAAS, *Ztschr. physiol. Chem.* **148**, 245 [1925]; **149**, 94 [1925]). Sie lassen sich in Acidylverbindungen verwandeln (ABDERHALDEN und STIX, *Ztschr. physiol. Chem.* **132**, 238 [1924]).

2. Synthesen der Diketopiperazine. Sie bilden sich beim Erhitzen der Aminosäuren im Salzsäure- oder Kohlensäurestrom oder in Glycerin; ferner bei bloßem Schmelzen oder Kochen der Dipeptide mit Wasser (FISCHER, *A.* **340**, 126 [1905]; ABDERHALDEN, *Naturwiss.* **12**, 718 [1924]).

Aus den Aminosäureestern und Dipeptidestern entstehen durch Alkoholabspaltung die Diketopiperazine. Der Vorgang verläuft beim Glykokolläthylester in folgender Weise

$$2\,NH_2{-}CH_2{-}CO_2\cdot C_2H_5 = \begin{array}{c} HN{-}CH_2{-}CO \\ |\qquad\qquad | \\ OC{-}CH_2{-}NH \end{array} + 2\,C_2H_5\cdot OH.$$

Aus Aminosäureestern, die in α-Stellung halogenacyliert sind, lassen sich mit Ammoniak Diketopiperazine erhalten (FISCHER und E. OTTO, *B.* **36**, 2113 [1903]).

IV. Totale Hydrolyse der Eiweißkörper zu Aminosäuren.

Die üblichen Methoden für die Zertrümmerung eines Naturstoffes oder seine chemische Verwandlung, um zu Bekanntem oder Erkennbarem vorzudringen, wie Schmelzen mit Alkali, Oxydationsmethoden (vgl. S. 353), Einwirkung von starker Salpetersäure, Halogenen u. s. w., führen zu keinen für die Bausteine oder den Bauplan der Eiweißstoffe charakteristischen Produkten (S. 356). Hingegen zerfallen die Proteine bei genügend energischer Einwirkung von Säuren oder Alkalien unter Wasseraufnahme („Hydrolyse") in die Aminosäuren (S. 339). Der ähnliche, aber milde verlaufende, in vitro nicht zu Ende gehende Fermentabbau wird gesondert besprochen (S. 351). Als Säure werden Salzsäure und Schwefelsäure verwendet.

Säurehydrolyse: Man kocht z. B. mit der 3fachen Menge *konz.* Salzsäure (*spez. Gew.* 1,19) 10–24^h, verdampft im Vakuum mehrmals mit Wasser zur Trockne und erhält so im Rückstande die Chlorhydrate der Aminosäuren. Bei Verwendung von Schwefelsäure kocht man 24^h mit einer 25–30%igen Säure, u. zw. der 6fachen Menge des zu verarbeitenden Proteins. Man kann durch genaues Ausfällen mit Baryt von der Säure befreien und hat im Rückstande die freien Aminosäuren selber vorliegen. Man überzeugt sich durch das Verschwinden der Biuretreaktion von der Vollständigkeit der Hydrolyse. Bei manchen Eiweißkörpern ist dazu eine Hydrolysendauer bis zu 5 Tagen nötig.

Alkalihydrolyse: Bei der Alkalihydrolyse verwendet man Natronlauge und Barythydrat. Die alkalische Hydrolyse ist energischer als die Säurehydrolyse.

Die Alkalieinwirkung ist im allgemeinen weniger zu empfehlen, da sie die optisch aktiven Aminosäuren racemisiert, Cystin und Arginin zerstört.

Die größere Resistenz der Eiweißfasern – z. B. Seide und Wolle – gegen Säure bei geringerer Resistenz gegen Alkali im Vergleich zu dem umgekehrten Verhalten der Cellulosefasern – z. B. Baumwolle – wird technisch bei der Herstellung von Luftspitzen und Luftstickereien verwendet. Man bestickt mittels Baumwolle mit der Stickmaschine den Stickgrund aus Bourette (Seide) und ätzt den Stickgrund alsdann mit Natronlauge fort. Man kann auch durch Einlegen eines gemischten Gewebes, das z. B. Wolle und Baumwolle enthält, in etwa *n*-Natronlauge für analytische Zwecke eine Trennung der pflanzlichen und tierischen Faser vornehmen. Das Carbonisieren der Wolle beruht hingegen auf der größeren Säure-Empfindlichkeit der pflanzlichen Faser im Vergleich zur tierischen.

Eine charakteristische Begleiterscheinung bei der Säurehydrolyse ist die Schwärzung der Hydrolysenflüssigkeit durch bisweilen unlöslich ausflockende Huminsubstanzen oder Melanoide. Sie werden durch oxydative Kondensationsreaktionen gebildet, an denen nur die Aminosäuren Tryptophan, u. zw. dieses in besonderem Maße, Tyrosin, Cystin, Lysin und Kohlehydratkomponenten der Eiweißstoffe beteiligt sind (SAMUELY, Hofmeisters Beiträge **2**, 355 [1902]). Gleichzeitig tritt bei der Eiweißhydrolyse ein fleischextrakt- oder suppenwürzenartiger Geruch auf. Tatsächlich werden durch Hydrolyse, vor allem von Pflanzenproteinen (Weizenkleber), Suppenwürzen bereitet.

Isolierung der Aminosäuren.

Tyrosin und Cystin können unter den Spaltungsprodukten des Proteins in gesondertem Versuch wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser nach Neutralisation (am besten nach Hydrolyse mittels H_2SO_4 und deren Entfernung durch $Ba(OH)_2$) und Einengen erhalten werden. Da Cystin durch Phosphorwolframsäure bei Gegenwart von 5% H_2SO_4 gefällt wird, gelingt die Zerlegung des Niederschlags in beide Aminosäuren.

Tryptophan wird bei der Säurehydrolyse zum größten Teil zerstört und daher durch Trypsinverdauung gewonnen. Die Verdauung geschieht so lange, bis bei Zusatz von Bromwasser das Maximum an rotvioletter Färbung auftritt; dann wird angesäuert, gekocht, filtriert und im Vakuum eingeengt. Man setzt (ev. nach Abtrennung von ausgeschiedenem Tyrosin) H_2SO_4 bis zu 5% zu und fällt mit Quecksilbersulfat. Der Niederschlag wird mit 5%iger H_2SO_4 gewaschen, bis keine Verunreinigung mit Tyrosin mehr vorhanden ist, mit H_2S zerlegt und nochmals fraktioniert wie vorher gefällt: zuerst fällt die Cystin-, dann die Tryptophanverbindung. Sie wird mit H_2S zerlegt.

Bezüglich der systematischen, möglichst quantitativen Isolierung der verschiedenen anderen Aminosäuren ist an erster Stelle die „Ester-Methode“ von E. FISCHER zu nennen, welche auf der Destillierbarkeit einer großen Zahl der freien Aminosäureester beruht.

Verwendet wird das salzsaure Hydrolysat, das nach der Abscheidung der Huminsubstanzen und Klären mit Tierkohle im Vakuum eingedampft wird. Zur Abscheidung der Glutaminsäure, wenn solche in größeren Mengen, wie besonders im Pflanzeneiweiß (Kleber-Protein), vorliegt, sättigt man das eingeengte Hydrolysat mit trockener Salzsäure, impft mit einem Krystall von salzsaurer Glutaminsäure und läßt bei 0° 12 h krystallisieren, wobei das in Salzsäure schwerlösliche Chlorhydrat auskrystallisiert. Nun wird möglichst vollkommen im Vakuum eingedampft und der Sirup mit der 3fachen Gewichtsmenge des eingedampften Proteins mit absolutem Alkohol verrührt, alsdann trockene Salzsäure ohne Kühlung eingeleitet, wieder im Vakuum vollständig verdampft und die ganze Operation zweimal wiederholt. Sind große Mengen Glykokoll vorhanden (Leim, Seide), so impft man mit salzsaurem Glykokollester und läßt 12h bei 0° krystallisieren, um das schwerlösliche Esterchlorhydrat abzuscheiden (E. FISCHER, *Ztschr. physiol. Chem.* 35, 229 [1902]).

Die Darstellung der freien destillierbaren Ester aus den Chlorhydraten geschieht dadurch, daß die sirupöse Lösung in einem ERLENMEYER-Kolben mit dem halben Volumen kalten Wassers verrührt, mit der doppelten Menge Äther überschichtet und nun unter sorgfältiger Kühlung und Rührung mit *konz.* Natronlauge die freie Salzsäure neutralisiert wird. Nun setzt man unter Schütteln festes Kaliumcarbonat zu, das den Übergang der freien, durch Alkali leicht verseifbaren Ester in den Äther durch „Aussalzung“ erleichtert. Der Äther wird abgegossen, durch neuen ersetzt und unter gutem Schütteln und Kühlen abermals gekühlte Natronlauge und festes K_2CO_3 zugesetzt und die Operation wiederholt. Der Ätherextrakt wird mit Kaliumcarbonat und geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther bei Zimmertemperatur im Vakuum entfernt, der zurückbleibende dunkle Sirup in folgenden Fraktionen destilliert:

	Temperatur des Bades	Druck in *mm*	Enthält die Ester
I.	bis 60°	12	Glykokoll, Alanin, wenig Valin, Leucin, Prolin
II.	„ 100°	12	Leucin, Isoleucin, Valin, Alanin, Glykokoll, Prolin
III.	„ 100°	0,1–0,5	viel Leucin, Isoleucin, Glykokoll, Alanin, Valin, Prolin
IV.	„ 175°	0,1–0,5	Phenylalanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin
V.	Rückstand: Verschiedene Anhydride und Glutaminsäure, Leucin, Phenylalanin		

Die Fraktionen I–III werden einzeln durch 6–8stündiges Kochen mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion verseift und die Lösung im Vakuum eingedampft. Die Aufarbeitung gestaltet sich, je nach dem Vorherrschen der einen oder anderen Aminosäure, also nach der Zusammensetzung der Proteine, verschieden. Die einzelnen Aminosäuren werden durch einfache fraktionierte Krystallisation zu trennen gesucht, unter Umständen unter Zuhilfenahme ihrer verschiedenen Alkohollöslichkeit, der verschiedenen Löslichkeit der Kupfersalze, Bleisalze (LEVENE und VAN SLYKE, Journ. biol. Chem. 6, 391 [1909]), der Phosphorwolframate (dieselben, ebenda 16, 103 [1913]). Besondere Methoden zur Herausfischung einzelner Aminosäuren beruhen auf der Überführung in β-Naphthalinsulfoverbindungen (FISCHER und BERGELL, *B.* 35, 3779 [1902]), Benzoylverbindungen (CHERBULIEZ und WAHL, *Helv. chim. Acta* 8, 571 [1925]), in Phenylisocyanate (E. FISCHER, *B.* 33, 2381, 2386 [1900]), in die schwerlöslichen Bariumsalze der Carbaminosäuren (SIEGFRIED und SCHUTT, *Ztschr. physiol. Chem.* 81, 260 [1912]; KINGSTONE and SCHRYVER, Bioch. Journ. 18, 1070; *Chem. Ztrlbl.* 1925, I, 231; SCHRYVER, BUSTON and MUKHERJEE, *Proceed. Roy. Soc. London*, B. 98, 58; *Chem. Ztrlbl.* 1925, II, 402).

Die vierte, höchstsiedende Esterfraktion wird, wenn Phenylalanin in größerer Menge vorhanden ist, mit der 5fachen Menge Wasser behandelt und der in Wasser unlöslich sich abscheidende Phenylester mit Äther aufgenommen. Die wässerige Lösung wird mit Barythydrat verseift, das auskrystallisierende asparaginsaure Barium abgetrennt, Baryt mit Schwefelsäure, Schwefelsäure mit Baryt genau entfernt, im Vakuum eingedampft, mit Salzsäure gesättigt, wobei salzsaure Glutaminsäure auskrystallisiert. Aus der letzten Mutterlauge kann ev. vorhandenes Serin als β-Naphthalinsulfosäureverbindung isoliert werden.

Methode nach KOSSEL-KUTSCHER für die Bestimmung von Hexonbasen. Die nach der Estermethode erhaltenen Hydrolysenresultate ergeben bezüglich der einzelnen Aminosäuren stets nur Minimalwerte (FISCHER und ABDERHALDEN, *Ztschr. physiol. Chem.* **36**, 268 [1902]; ABDERHALDEN und HANSLIAN, ebenda **77**, 285 [1912]). Hingegen lassen sich die basischen Aminosäuren Histidin, Arginin, Lysin (Hexonbasen) nach der Methode von KOSSEL und KUTSCHER quantitativ abtrennen und bestimmen (STEUDEL, *Ztschr. physiol. Chem.* **37**, 219 [1902/03]; **44**, 157 [1905]; A. KOSSEL und PRINGLE, ebenda **49**, 318 [1906]; KOSSEL und EDLBACHER, ebenda **110**, 241 [1920]).

Das mit Schwefelsäure erhaltene Hydrolysat wird so weit verdünnt, daß die Lösung 5% Schwefelsäure enthält, und aus ihr mit Phosphorwolframsäure Cystin, Arginin, Histidin, Lysin gefällt. Man zerlegt mit Baryt die Phosphorwolframate und fällt für die quantitative Bestimmung aus der schwach schwefelsauren Lösung mit Silbersulfat oder -lactat, bis eine Probe der Lösung mit Barytwasser eine braune Fällung gibt. Nun wird mit Bariumcarbonat gekocht. Dabei wird bei Gegenwart der freien Hexonbasen eine leichte Alkalinität erzeugt, bei welcher Histidinsilber ausfällt. Eventuell muß, falls nicht genügend Basen vorhanden sind, mit Barythydrat bis zum Beginn der Phenolphthaleinrötung versetzt werden. Im Filtrat wird durch Schütteln mit überschüssigem, gepulvertem Barythydrat das Argininsilber ausgefällt, nach Entfernung von Baryt, Schwefelsäure und Silber das Arginin aus der Lösung als Pikrolonat isoliert. Auch durch Fällung mit Dinitronaphtholsulfosäure (Flaviansäure) kann Arginin abgeschieden werden. Das Filtrat vom Argininsilber enthält das Lysin, das nach Entfernung der organischen Bestandteile als Pikrat gewonnen wird.

Man kann auch einfach durch *N*-Bestimmung nach KJELDAHL aus dem Stickstoffgehalt der isolierten gereinigten und getrockneten Phosphorwolframsäure- und Silberniederschläge quantitativ den Gehalt an Hexonbasen ermitteln, ohne sie besonders zu isolieren.

Die Methode von DAKIN. Diese beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der freien Aminosäuren in Butylalkohol.

Es wird mit Salzsäure 24^h hydrolysiert, ev. 8^h im Autoklaven auf 138° erhitzt, eingedampft, die Säure entfernt, das freie Aminosäuregemisch als dünner Sirup in einem besonderen Flüssigkeitsextraktionsapparat bei 10 *mm* Druck mit *n*-Butylalkohol bei 45—50° extrahiert, wobei ein rascher Strom des Alkohols durch die wässerige Lösung perlt. Es werden 3 Fraktionen erhalten:

1. Eine Lösung im Butylalkohol, die vor allem Prolin enthält. 2. Eine Krystallisation aus Butylalkohol, in welchem Alanin, Valin, Leucin, Cystin, Prolin, Phenylalanin, Tyrosin vorliegen können. 3. Eine wässerige Restlösung, welche Glykokoll, Monoaminodicarbonsäuren und Hexonbasen enthält.

Andere Methoden der Spaltung und Isolierung von Spaltstücken. CHERBULIEZ und WAHL (*Helv. chim. Acta* **8**, 571 [1925]; *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 451) hydrolysieren in üblicher Weise, benzoylieren nach der Entfernung der Phosphorwolframsäurefällung mit Natriumbicarbonat und Benzoylchlorid und gewinnen ein Gemenge der Benzoylaminosäuren, das durch Hochvakuumdestillation ihrer Ester getrennt werden soll. Bei einer anderen Methode wird das Protein direkt bei 200° mit Phthalsäureanhydrid geschmolzen, wobei gleichzeitig Spaltung und Bildung von Phthalylverbindungen der Spaltstücke eintritt (BRIGL, *B.* **56**, 1887 [1923]; *Ztschr. physiol. Chem.* **152**, 230 [1926]). Auch die Aufspaltung mit verdünnter Säure unter Druck (SSADIKOW und ZELINSKY, *Biochem. Ztschr.* **136**, 241 [1923]) und mit Alkohol unter Druck bei 170—175° wurde durchgeführt; es wurden Diketopiperazine erhalten (GRÄNACHER, *Helv. chim. Acta* 8, 784 [1925]). Endlich wurden Seidenfibroin, ferner acetylierte und methylierte Proteine einer reduktiven Spaltung mit Amylalkohol und Natrium unterworfen, wobei basische Produkte entstanden (TROENSEGAARD, *Ztschr. physiol. Chem.* **112**, 87 [1921]; **127**, 137 [1923], **142**, 35 [1925]; ABDERHALDEN, *Naturwiss.* **12**, 718 [1924]; ABDERHALDEN und STIX, *Ztschr. physiol. Chem.* **132**, 328 [1924]). Alle diese interessanten Versuche haben noch nicht zu fest begründeten neuen Gesichtspunkten über Zusammensetzung und Konstitution (vgl. S. 356) der Proteine geführt.

Bestimmung der Stickstoffverteilung zur Charakterisierung der Eiweißstoffe.

Die Charakterisierung eines Proteines durch quantitative Bestimmung der durch Hydrolyse entstehenden Aminosäuren erfordert größere Substanzmengen; die anzuwendende Arbeitsweise varriiert fast bei jeder Hydrolyse; sie ist langwierig und erfordert besondere Geschicklichkeit im präparativen Arbeiten. Einfacher ist es, die verschiedenartige Bindung des Stickstoffs in den Hydrolysenprodukten quantitativ zu verfolgen und darauf eine Gruppierung und Charakterisierung zu gründen. So wurde 1. der durch Magnesiumoxyd austreibbare Ammoniak- (Amid-) Stickstoff ermittelt, 2. der Stickstoff, der sich in den Huminsubstanzen befindet, und getrennt davon 3. der in den Phosphorwolframsäureniederschlag eingehende Diaminosäurestickstoff; im Filtrat dieses Niederschlages wurde 4. der Monoaminosäurestickstoff —

alles mit Hilfe der KJELDAHL-Methode — festgestellt. Es sind dies die HAUSMANN-Zahlen (HAUSMANN, *Ztschr. physiol. Chem.* **27**, 95 [1899]; **29**, 136 [1900]; OSBORNE und HARRIS, *Journ. Amer. chem. Soc.* **25**, 323 [1903]).

Eine wertvolle Bereicherung dieses HAUSMANN-Verfahrens bedeutet die besondere Bestimmung des freien Aminosäurestickstoffs nach VAN SLYKE mit salpetriger Säure, das ferner durch PLIMMER weiter ausgebildet worden ist (Journ. biol. Chem. **10**, 15 [1911]; **22**, 281 [1915]; **39**, 479 [1919]; Biochem. Journ. **19**, 1020 [1925]). Durch sinngemäße Anwendung der quantitativen Trennungsverfahren nach KOSSEL und KUTSCHER (S. 348), ferner durch Differenzbildung zwischen dem Gesamtstickstoff der Monoaminosäuren und dem Monoaminosäurestickstoff, der durch VAN SLYKES Methode allein erfaßt wird, kann der heterocyclisch gebundene „Nichtamino-Stickstoff" festgestellt werden. Die weitgehende Differenzierung nach diesem Verfahren ergibt sich aus folgender Tabelle:

Stickstoffverteilung in verschiedenen Proteinen (in Prozenten vom Gesamtstickstoff).

	Amid-stick-stoff	Humin-stickstoff	Cystin-stickstoff	Arginin-stickstoff	Histidin-stickstoff	Lysin-stickstoff	Mono-amino-stickstoff	Nicht-amino-stickstoff	Gesamt-stickstoff
Gliadin (Weizen)	25,52	0,86	1,25	5,71	5,20	0,75	51,98	8,50	99,77
Edestin	9,99	1,98	1,49	27,05	5,75	3,86	47,55	1,70	99,37
Keratin (Hundehaar)	10,05	7,42	6,60	15,33	3,48	5,37	47,50	3,10	98,85
Gelatine	2,25	0,07	0,00	14,70	4,48	6,32	56,30	14,90	99,02
Fibrin	8,32	3,17	0,99	13,86	4,83	11,51	54,30	2,70	99,58
Hämocyanin	5,95	1,65	0,80	15,73	13,23	8,49	51,30	3,80	100,95
Hämoglobin	5,24	3,60	0,00	7,70	12,70	10,90	57,00	2,90	100,04

Erkennung und Verfolgung des Eiweißabbaues.

In außerordentlich vielen Fällen sieht sich der Chemiker und Biologe, der mit Proteinen zu tun hat, vor die Aufgabe gestellt, den Beginn und das Fortschreiten des Abbaues von Eiweiß festzustellen. Es sei an folgende praktische Fälle erinnert: 1. Feststellung der Schädigung von tierischen Faserstoffen durch chemische Eingriffe, durch welche ein teilweises Löslichwerden der Faserstoffe eintritt. 2. Beobachtung der Löslichkeit von Gelatine, Leim, Casein im kalten Wasser bei isoelektrischer Reaktion als Qualitätsmaßstab, da nur die abgebauten Produkte in kaltem Wasser löslich sind. 3. Substanzverluste an Hautmaterial bei den Operationen in der Gerberei. 4. Feststellung der proteolytischen Wirksamkeit von Fermenten wie bei der ABDERHALDENschen Reaktion. 5. Die stufenweise quantitative Verfolgung der Hydrolyse von Eiweiß und seinen Abbauprodukten.

Bei unlöslichen Proteinen, wie Faserstoffen, Gelatine, Leim, Casein, genügt es, die betreffenden Substanzen mit toluolgesättigtem Wasser (um Fäulnis zu verhindern) zu überstellen und nach 1 bis 12h nach zeitweiser leichter Bewegung etwas von der ev. filtrierten Lösung zu prüfen. Dazu dient zur Erlangung von quantitativen Anhaltspunkten eine Mikro-KJELDAHL-Bestimmung. Da z. B. Kollagen und Glutin (Leim) rund 18% *N*, Casein 15,7% *N*, Keratin 16,4% *N* enthalten, multipliziert man die gefundenen Prozente mit 5,5 bzw. 6,38 bzw. 6,0, um die gelöste Gelatine- oder Haut-, Casein-, Keratin-Substanz zu ermitteln. Auch durch Beobachtung der Zunahme des Brechungsindex (Refraktometer) läßt sich das Inlösunggehen des zu prüfenden Proteins feststellen. Handelt es sich um gelöste oder teilweise lösliche Proteine, so gibt man das zu prüfende Substrat in eine Dialysierhülse und dialysiert gegen Wasser. Da die hochmolekularen Proteine und Albumosen nicht dialysieren, zeigt das Auftreten von stickstoffhaltiger Substanz in der Außenflüssigkeit den Eiweißabbau an. Außer der KJELDAHL-Bestimmung und refraktometrischen Beobachtung können die auf S. 330 ff genannten Eiweiß- und Aminosäuren-Farbenreaktionen, wie die Biuretreaktion, die Ninhydrinreaktion, ferner Fällungen, z. B. mit Tannin und Salpetersäure, verwendet werden.

Um den Grad des Abbaues festzustellen, dient die qualitative Beobachtung, ob die zu untersuchende Lösung noch die typischen kolloiden Fällungsreaktionen mit Tannin, Alkohol, Ammoniumsulfatlösungen u. s. w. besitzt. Ein Verschwinden dieser Reaktionen bei positivem Ausfall der Farbreaktion deutet auf tiefgehenden Abbau hin. Auch aus der Art der Färbung der Biuretreaktion von violett zu rot bis zum Verschwinden (abiurete Reaktion) der Biuretreaktion kann man Schlüsse auf den Grad des Abbaues ziehen (vgl. S. 336). Die stufenweise Hydrolyse läßt sich exakt ermitteln durch die bei den Reaktionen der Aminosäuren und Polypeptide (S. 344) angegebenen Methoden der Formoltitration nach SÖRENSEN (*Biochem. Ztschr.* **7**, 45 [1908]; **25**, 1 [1910]), der volumetrischen Stickstoffbestimmungsmethode mit salpetriger Säure nach VAN SLYKE, der alkalimetrischen Titrationsmethode in Gegenwart von Alkohol nach WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ (*B.* **54**, 2988 [1921]) und der acidimetrischen Bestimmung nach LINDERSTROEM-LANG (*Ztschr. physiol. Chem.* **173**, 32 [1928]). Auch die polarimetrische Verfolgung des Drehungsvermögens, die bei totalem Abbau einen konstanten Wert einnimmt, ferner die Beobachtung der Abnahme der Viscosität, Gelatinierungsfähigkeit und Gallertfestigkeit bei Eiweißsolen und -gelen leisten wertvolle Hilfe.

V. Gelinder Abbau der Proteine; Albumosen, Peptone.

Der Abbau des „nativen“ Eiweißes zu den Aminosäuren findet stufenweise, vielleicht schichtweise statt (VICKERY, Journ. Biolog. Chem. **53**, 495 [1922]; **56**, 415 [1923]). Am Anfang der Hydrolyse haben die Lösungen ausgesprochen polydispersen Charakter. Neben bereits freigewordenen leicht abspaltbaren Aminosäuren, es sind dies vor allem Tyrosin, Tryptophan, Cystin, finden sich noch höhermolekulare Zwischenstufen bis zu kolloiden Produkten, die nur wenig von dem ursprünglichen nativen Protein verschieden sind. Je nach der Art, Dauer und Intensität der angewandten Abbaumethode entstehen aus den verschiedenen Proteinen fließende Reihen verschiedener Abbauprodukte, und die Bemühungen, definierte Stoffe zu isolieren oder auch nur scharf voneinander abzugrenzen, hatten lediglich bei der letzten Vorstufe vor den Aminosäuren, bei Polypeptiden bzw. Diketopiperazinen, Erfolg. Möglicherweise stellen die sog. Peptone in der Hauptsache Gemische von Polypeptiden dar. Technologisch besitzen die durch gelinden Abbau erhaltenen höheren Abbauprodukte der Eiweißkörper für die Herstellung von Eiweißnährmitteln und medizinischen Präparaten Interesse.

1. Acidalbumine. Durch kalte oder kurze warme Einwirkung von Säure auf gewisse Eiweißstoffe und besonders in Gegenwart von Pepsin bei Brutschranktemperatur werden diese rasch verändert. Bei Gegenwart von Salzen äußert sich dies durch eine Fällung. Bei Anwendung überschüssiger *konz.* Säuren entstehen mehr oder minder getrübte Gallerten. Die Überführung in dieses Acidalbumin geschieht bei manchen Proteinen, so dem Muskeleiweiß, dem Myosin, schon durch wenige Tropfen $n/_{10}$-Salzsäure. Dieses Produkt aus Muskeleiweiß wurde ursprünglich Syntonin genannt; doch hat sich der Gebrauch des Namens auf alle Acidalbumine ausgedehnt.

2. Alkalialbuminate. Die Alkalialbuminatbildung aus dem nativen Eiweiß findet entsprechend der größeren Empfindlichkeit gegen Alkalien als gegen Säuren (S. 346) noch leichter als die Entstehung der Acidalbumine statt. Serumalbumin wird in $2^1/_2{}^h$ schon durch $n/_{20}$-Natronlauge größtenteils in Alkalialbuminat verwandelt. Technisch als Schutzkolloid für Schwermetalle, wie Silber, Gold, Palladium, und unlösliche Metallverbindungen finden die „Protalbinsäure“ und „Lysalbinsäure“ Verwendung (PAAL, *B.* **35**, 2195 [1902]; PAAL und AMBERGER, ebenda **37**, 124 [1904]; *B.* **39**, 1545, 1550 [1906]). Als Protalbinsäure wird die durch Säure fällbare, als Lysalbinsäure die wasserlösliche Substanz bezeichnet. Die Alkalisalze beider Säuren geben mit Schwermetallsalzen Niederschläge, in denen das Schwermetall an die Stelle des Alkalis getreten ist. Bei Alkalizusatz wird nicht das Oxyd oder Hydroxyd gefällt, sondern es bilden sich kolloidlösliche, als solche eindampfbare und wieder kolloidlösliche Oxyde oder Hydroxyde. Beim Anwärmen solcher Lösungen können stabile Hydrosole von Silber und Gold erhalten werden. Die Herstellung geschieht nach den *D. R. P.* 129031 und 132322 in folgender Weise: In eine Lösung von 15 *g* Ätznatron in 500 cm^3 Wasser werden 100 *g* Albumin eingetragen und durch Schütteln gleichmäßig verteilt. Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis alles bis auf wenige Flocken gelöst ist. Dann gibt man verdünnte Essigsäure hinzu, solange noch ein Niederschlag entsteht. Die Protalbinsäure fällt in feinen Flocken und größeren weichen Klumpen aus. Sie wird mit wenig Wasser gewaschen, verrieben und dialysiert. Nach 3 Tagen, während deren das Außenwasser öfters gewechselt wird, ist der Dialysatorinhalt nahezu aschefrei. Die Säure wird im Vakuum bei 100° gut getrocknet. Die Ausbeute beträgt 35–50% des Eialbumins. Zur Gewinnung von freier Lysalbinsäure wird die ursprüngliche alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das Filtrat mit Natronlauge neutralisiert, auf dem Wasserbade stark eingedampft, mit überschüssiger 50%iger Schwefelsäure versetzt und dialysiert. Dann fällt man die Mineralsäure genau mit Barytwasser aus, dampft zum dünnen Sirup ein und tropft diesen in das mehrfache Volum Alkohol. Man erhält käsige, weiße Flocken in einer Ausbeute von 30% des Albumins.

Eingehende Angaben über die technische Herstellung der beiden Säuren aus Casein macht J. SCHWYZER (*Pharmaz. Ztg.* **1928**, 1549, 1568). Darnach werden 200 *g* Milchcasein in 500 cm^3 destilliertes Wasser und 100 *g* chlorfreie Natronlauge vom *spez. Gew.* 1,3 bei 85–90° unter Rühren eingetragen und durch $2^1/_2$stündiges Erwärmen auf 90° die Spaltung beendet. Man verdünnt auf 900 cm^3, läßt über Nacht auf 15° abkühlen, filtriert durch Spitzbeutel und fällt die Protalbinsäure mit reiner Salpetersäure. Die Säure wird dann 3mal mit ihrem eigenen Gewicht Wasser durchgeknetet und ist dann rein genug für die Umwandlung in Protargol.

Die Lysalbinsäure ist in obiger salpeterhaltiger Mutterlauge enthalten. Zu ihrer Gewinnung neutralisiert man die Lauge mit Ammoniak auf Lackmus und engt bei 60° im Vakuum auf 250–300 cm^3 ein, dialysiert dann die Lösung gegen Wasser unter Verwendung der bei Dialyse, Bd. **III**, 644, angegebenen Apparatur von SCHWYZER. Nach 4–5 Tagen sind alle anorganischen Salze u. s. w. aus der Säure entfernt, und diese enthält dann weniger als 1% Asche. Die gereinigte Lysalbinsäurelösung wird filtriert und in verschlossenen Gefäßen im Eisschranke aufbewahrt, da sie leicht schimmelt.

3. Albumosen und Peptone. Als solche werden die verschiedenen Abbauprodukte bezeichnet, die durch Säure, Alkalien und enzymatische Einwirkung entstehen. So bildet sich bei der Pepsinverdauung zunächst Acidalbumin; aus diesem entstehen die primären Albumosen, d. s. Proto- und Hetero-Albumosen. Nun

folgen die noch mehr abgebauten Deuteroalbumosen und nach ihnen die Peptone. Ganz ähnliche Stufen wie bei der Pepsinverdauung werden durch die Einwirkung von $^{n}/_{10}$- oder $^{n}/_{4}$-Salzsäure oder Schwefelsäure bei Brutschranktemperatur erhalten. Auch die Einwirkung von verdünntem Alkali führt über Alkalialbuminat zu Albumosen; doch läuft der Abbau hier sehr rasch weiter, ohne daß Peptone gefaßt werden. Die Trypsinverdauung führt überwiegend zu Deuteroalbumosen und Peptonen. Ein nicht als solcher isolierter Bestandteil des Proteins, der durch Tyrosin-, Tryptophan- und Cystingehalt ausgezeichnet ist, wird rasch abgespalten. Er wird Hemigruppe, Hemipepton, genannt; ein anderer Teil, der durch Glykokoll-, Phenylalanin- und Prolingehalt auffällt, ist schwer zerlegbar. Er wird als Antigruppe und Antipepton bezeichnet. An Hemigruppen reiches Protein gilt als leicht verdaulich und „biologisch hochwertig“.

Als Kyrine werden stark basische Komplexe bezeichnet, die durch mehrwöchige Einwirkung von 12—17%iger Salzsäure bei Brutschranktemperatur und Fällung mit Phosphorwolframsäure gewonnen werden (SIEGFRIED, *Ztschr. physiol. Chem.* **43**, 44 [1904]). Atmidalbumose wird durch Erhitzen mit reichlichen Wassermengen im Autoklaven bei 130—160° erhalten.

Mit Ausnahme der Heteroalbumosen sind die Albumosen und besonders ihre Salze, die sie ähnlich den Proteinen bilden, leicht löslich im Wasser. Durch Alkohol werden sie gefällt; sie sind durch Ammoniumsulfat und Zinksulfat bei schwach saurer Reaktion aussalzbar und zeigen die meisten Farb- und Fällungsreaktionen der Proteine. Die Biuretreaktion ist rotviolett. Die Abtrennung der Albumosen geschieht durch Fällung mit Alkohol verschiedener Konzentrationen und durch fraktioniertes Aussalzen in neutraler, alkalischer und saurer Lösung.

Die Peptone werden weder in saurer, noch in neutraler, noch in alkalischer gesättigter Ammoniumsulfatlösung gefällt. Sie sind schwefelfrei und geben die Eiweißfarbreaktionen nur unvollständig. Sie sind durch Tannin und Phosphorwolframsäure fällbar, nicht durch Schwermetallsalze und Ferrocyanwasserstoffsäure (vgl. S. 388). Doch werden sie aus gesättigten Ammoniumsalzlösungen durch Eisenalaun gefällt. Es muß bemerkt werden, daß die Trennung der Peptone von höheren Abbauprodukten nach dem Kolloidgrad durch Aussalzen mit Ammoniumsulfatlösungen höchst anfechtbar ist; denn ein krystallisiertes Tripeptid, das Dileucylcystin (E. FISCHER und GERNGROSS, *B.* **42**, 1485 [1909]), ja Leucin (PFEIFFER und ANGERN, *Ztschr. physiol. Chem.* **133**, 180 [1924]), sind glatt aussalzbar.

4. Natürliche Polypeptide und Anhydride als Abbauprodukte. Durch gemäßigten Abbau konnten auch bisher rund 30 verschiedene Polypeptide als solche und zum Teil als Diketopiperazine, in die sich die ersteren leicht verwandeln, erhalten werden. Es ist aber auch wahrscheinlich, daß Diketopiperazine als solche im Eiweiß vorkommen (S. 357).

Digeriert man z. B. Seidenfibroin 4 Tage lang mit der 16fachen Menge *konz.* Salzsäure, so kann man aus dem Phosphorwolframsäureniederschlag nach seiner Zerlegung und nach Entfernung von Phosphorwolframsäure und Salzsäure durch Schütteln mit β-Naphthalinsulfosäurechlorid in alkalischer Lösung ein Tetrapeptid, das zwei Glykokoll-, ein Alanin- und ein Tyrosinmolekül enthält, isolieren. Auch durch den Abbau mit Verdauungsfermenten oder durch Kombination der Säurehydrolyse mit nachheriger tryptischer Verdauung konnten Polypeptide gewonnen werden. Die Trennung der Aminosäureester von Polypeptidestern gelingt verhältnismäßig leicht durch die Destillierbarkeit der Aminosäureester und die Nichtflüchtigkeit der Polypeptidester, die sich hingegen zum Teil besonders leicht in Diketopiperazine verwandeln (FISCHER und ABDERHALDEN, *B.* **39**, 752 [1906]; vgl. S. 345). Auch mit Aminosäuren verbundene Diketopiperazine wurden isoliert (ABDERHALDEN, *Naturwiss.* **12**, 717 [1924]).

VI. Die Einwirkung von Fermenten und gereinigten Enzymen auf Proteine und Polypeptide.

Der Abbau der Proteine im tierischen und pflanzlichen Organismus geschieht durch Fermente, wobei der Verlauf des enzymatischen Abbaues offenbar die größte Ähnlichkeit mit dem durch die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen veranlaßten, nämlich der Säurehydrolyse, besitzt (S. 346). Wir unterscheiden technisch folgende wichtigsten Proteasen, das sind eiweißspaltende Fermente:

1. Das Pepsin und Lab der Magenschleimhaut, das, wie man längst weiß, über „Acidalbumin“ nur bis zu Albumosen und Peptonen abbaut und keine Polypeptide spaltet. Das Wirkungsoptimum des Pepsins liegt bei ausgesprochen saurer Reaktion, bei p_H etwa 2.

2. Das Trypsin, Pankreatin der Bauchspeicheldrüse, das fast alle Eiweißstoffe über Albumosen bis zu Aminosäuren zerlegt. Das Wirkungsoptimum liegt bei schwach alkalischer Reaktion, etwa bei p_H 8,5; doch schwankt es je nach Substrat.

3. Eine dritte Gruppe von Proteasen findet sich in Geweben, Pflanzensäften, in den Hefen und Mikroben. Das Hefetrypsin, das Papain (Papaiotin), aus den Früchten und dem Milchsaft des Melonenbaumes (Carica Papaia und andere Caricaarten) sind die bekanntesten. Sie spalten ähnlich weitgehend wie das Pankreatin. Dabei ist jedoch vom Papain bekannt, daß es Peptone erst nach

Aktivierung mit *HCN* angreift. Das Wirkungsoptimum liegt in der Nähe des isoelektrischen Punktes des betreffenden Proteins, also im allgemeinen bei rund *pH* 5.

4. Zu diesen eiweißlösenden „Proteasen" kommt das von O. COHNHEIM, (*Ztschr. physiol. Chem.* **33**, 451, 1901) entdeckte Erepsin, das im Extrakt der Darmschleimhaut und im Darmsaft aller Tiere sich findet. Es ist eine reine „Peptidase", d. h. ein Enzym, das kein Eiweiß, sondern nur „Peptone" und Polypeptide spaltet. Das Wirkungsoptimum liegt bei *pH* 7–8.

Es ist ein großes Verdienst EMIL FISCHERS und seines Mitarbeiters ABDERHALDEN, daß sie bereits die Fermenteinwirkung systematisch an den künstlichen Polypeptiden zwecks Konstitutionsermittlung der Spaltprodukte und des Eiweißes selber studiert haben. Ihre Entdeckung, daß die von ihnen verwendeten rohen tryptischen und ereptischen Fermente nur diejenigen Polypeptide spalten, welche die natürlichen räumlichen (optischen) Konfigurationen enthalten, spielte eine große Rolle in der Eiweißforschung. Sie wurde mit Recht als das bedeutendste Argument für einen den Polypeptiden analogen Bau des Proteinmoleküls aufgefaßt. Zahlreiche dieser älteren Versuche schienen aber auch zu zeigen, daß für den enzymatischen Angriff des Polypeptidmoleküls nicht nur die natürliche optische Konfiguration, sondern auch eine „natürliche" Reihenfolge der Aminosäuren wesentlich sei (FISCHER und ABDERHALDEN, *Ztschr. physiol. Chem.* **46**, 52 [1905]). Z. B. erwies sich d-l-Alanin-leucin als hydrolysierbar, hingegen Leucyl-alanin als nicht spaltbar. Diese Forschungen konnten der neueren Entwicklung der Enzymchemie, die damit einen noch bedeutenderen Einfluß auf die Eiweißchemie als früher gewann, nicht standhalten.

Diese älteren Versuche waren mit den oben genannten, als „technisch" zu bezeichnenden Fermenten Trypsin und Erepsin gemacht worden, die sich auf Grund der neuen Arbeiten WILLSTÄTTERS und seiner Schule als Gemische erwiesen, deren zufälliges Mischungsverhältnis das Resultat bei der Peptidspaltung entschied. Es gelang, das Trypsin in saurer Lösung durch ein auswählendes Adsorbens, das Aluminiumhydroxydgel, $Al(OH)_3$, von dem Erepsin, das nicht adsorbiert wird, zu trennen (WALDSCHMIDT-LEITZ und HARTENECK, *Ztschr. physiol. Chem.* **147**, 286 [1925]; derselbe und SCHÄFFNER, ebenda **151**, 31 [1926]). Durch $Fe(OH)_3$ wurde das Darmerepsin in eine Dipeptidase und eine Polypeptidase zerlegt (WALDSCHMIDT-LEITZ, BOLLS und WALDSCHMIDT-GRASER, *B.* **62**, 956 [1929]). Ein anderer wesentlicher Fortschritt bestand in der Trennung des Trypsins von der aus der Darmwand secernierten Enterokinase, welche das Trypsin zu höherer Leistung aktiviert (WALDSCHMIDT-LEITZ, *Ztschr. physiol. Chem.* **132**, 181 [1924]), ähnlich wie Blausäure das Papain (WILLSTÄTTER und GRASSMANN, ebenda **138**, 184 [1924]). Mit diesen gereinigten Enzymen ergab sich unter anderem daß alle Polypeptide mit natürlichen optischen Komponenten durch Erepsin spaltbar sind.

Für die spezifische Wirkung von Pankreastrypsin und Darmerepsin ist die Natur der Aminosäurebausteine in den Peptiden (WALDSCHMIDT-LEITZ, SCHLATTER und KLEIN, *B.* **61**, 299 [1928]), für die Hefeenzyme (Hefepolypeptidase und Hefeerepsin) die Länge der vorhandenen Peptidketten ausschlaggebend (GRASSMANN, *Ztschr. physiol. Chem.* **166**, 262 [1927]). Man fand z. B., daß die Dipeptide, die sonst vorwiegend Erepsinsubstrate sind, bei gewissen Aminosäuren als Bausteine (z. B. im Phenylalanin-arginin) tryptisch spaltbar sind (WALDSCHMIDT-LEITZ, *Collegium* **1928**, 552). Die Verlängerung der Peptidketten durch Tyrosin, aber auch durch Tryptophan und Cystin (ABDERHALDEN, *Naturwiss.* **16**, 396 [1928]) bewirkt tryptische Spaltbarkeit, die aber nach der Abspaltung z. B. des Tyrosins stehen bleibt, während Erepsin bis zu Ende spaltet. Der Angriff des Erepsins scheint an der freien Amino-, der des Trypsins an der freien Carboxylgruppe zu erfolgen. Elektronegativer Charakter des Peptids, z. B. Einführung von Chloracetyl, begünstigt den Trypsinangriff.

Die Untersuchungen ergeben die Unwirksamkeit des Erepsins auf alle Eiweißstoffe. Das Trypsin allein wirkt nur auf einige Protamine (S. 359). Das Sturin aus Störsperma wird jedoch nicht angegriffen, offenbar weil die Aminosäure Prolin fehlt. Man beobachtet die Aktivierung des Trypsins durch Kinase wie die des Papains durch *HCN* bei der Einwirkung auf die Proteine. Die Skleroproteine (S. 359) Seidenfibroin, Keratin sind jedoch durch die bis jetzt isolierten gereinigten Enzyme unangreifbar.

Diese derzeit noch in voller Entwicklung begriffenen, keineswegs abgeschlossenen Arbeiten zeigen die feine spezifische Einstellung der biologischen Katalysatoren auf die Konstitution der Proteine und ihrer Spaltprodukte.

Eine praktische Anwendung der scharfen Spezifität der Fermentwirkung ist die nunmehr durch mehr als ein Jahrzehnt erprobte „ABDERHALDENsche Reaktion". Sie besteht darin, daß man bei der Frühdiagnose auf Schwangerschaft, Carcinom und andere Neubildungen ein Stück Placenta, Carcinomgewebe oder das Eiweiß aus solchen Geschwülsten u. dgl. dem Serum der zu untersuchenden Person unter sterilen Bedingungen aussetzt. Nur im Falle der Schwangerschaft und im Krankheitsfalle sind im Serum spezifisch auf das Substrat eingestellte Fermente wirksam, die das betreffende Eiweiß abbauen, was durch verschiedene Proteinabbaureaktionen (vgl. S. 336) nachgewiesen wird. Geradezu als „Fermentdiagnostikon" dienen Polypeptide wie Glycyl-l-tryptophan (*Kalle, I. G.*) und

tyrosinhaltige Peptone (Seidenpepton ABDERHALDEN), bei denen man leicht die Spaltung durch Auftreten des freien Tryptophans (Bromreaktion, S. 341) oder des freien krystallinischen Tyrosins feststellen kann.

Chemische Eigenschaften und Umsetzungen der Eiweißstoffe. Viele Reaktionen, welche die Aminosäuren, Polypeptide und Diketopiperazine geben, zeigen auch die Proteine. Das sind vor allem diejenigen Reaktionen, welche auf das Vorhandensein der Carboxyl- und Aminogruppe sowie der Peptidbindung beruhen (S. 342). Es müssen daher nur die für die hochmolekularen Proteine charakteristischen Umsetzungen besprochen werden.

Salpetersäure wirkt unter milden Bedingungen nitrierend, ohne das Eiweißmolekül zu zerstören, während sie bei Hitze- oder Konzentrationssteigerung das Molekül spaltet und so Produkte, wie Nitrotyrosin und Nitrotryptophan, liefert (vgl. Xanthoproteinreaktion, S. 336). Neben Tyrosin und Tryptophan wird auch das Cystin besonders leicht von der Säure angegriffen (C. T. MÖRNER, *Ztschr. physiol. Chem.* **95**, 263 [1915]; **98**, 89, 93, 97 [1917]; **101**, 15 [1918]; **103**, 80 [1918]; F. KNOOP, ebenda **101**, 210 [1918]). Ein anderes Oxydationsmittel, das Brom, liefert bei seiner Einwirkung in wässeriger Lösung unter Druck auf Eiereiweiß niedere Aminosäuren und Abbauprodukte sowie bromierte Spaltprodukte (HLASIWETZ und HABERMANN, *A.* **159**, 304 [1871]). Vorsichtigere Anwendung liefert Halogeneiweiß (s. u.). Natriumhypochlorit gibt mit Eiweiß Aldehyde und Ketone (K. LANGHELD, *B.* **42**, 2360 [1909]).

Bei der Bakterienwirkung entstehen zunächst Albumosen und Peptone, dann Aminosäuren. Aus den α-Aminosäuren werden bei der Fäulnis unter Ammoniakabspaltung die einfachen Fettsäuren oder unter CO_2-Abspaltung basische Produkte, die proteinogenen Amine, wie Tyramin (S. 340), Histamin (S. 341), Agmatin (S. 341), gebildet. Schließlich können durch Ammoniak- und Kohlensäureabspaltung verschiedene niedere Spaltprodukte, Alkohole und Säuren, auftreten. Als charakteristische Fäulnisprodukte sind Indol und Skatol, Phenol und Schwefelwasserstoff durch den Geruch leicht nachweisbar. Halogen-Eiweiß enthält in den ringförmigen Verbindungen des Eiweißes an Stelle von Wasserstoffatomen Halogen. Man jodiert z. B. zweckmäßig mit Jodjodkalium unter starker Kühlung in Gegenwart von Alkalibicarbonat oder Ammoniak. Die Jodierung führt manchmal glatt, gelegentlich gar nicht und oft nur bedingt zum Ziele, indem nämlich die Jodatome nur sehr locker gebunden werden (vgl. dazu BLUM und STRAUSS, *Ztschr. physiol. Chem.* **112**, 111 [1921]). Durch noch vorsichtigere Art der Jodierung hat man weiße Jodeiweiße darstellen können (A. OSWALD, *Ztschr. physiol. Chem.* **95**, 351 [1915]). (Über natürliche Halogeneiweiße vgl. S. 340.) Außer Jodeiweißen sind in analoger Weise Brom-, Chlor- und Fluor-Eiweiß-Verbindungen dargestellt worden (BLUM und VAUBEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **56**, 393 [1897]; **57**, 365 [1898]; F. G. HOPKINS, *B.* **30**, 1860 [1897]; F. G. HOPKINS und S. N. PINKUS, ebenda **31**, 1311 [1898]; M. SIEGFRIED und H. REPPIN, *Ztschr. physiol. Chem.* **95**, 18 [1915]; C. T. MÖRNER, ebenda **88**, 124 [1913]).

Salpetrige Säure führt das Eiweiß in die sog. „Desaminoproteine" über (ZD. SKRAUP und HÖRNES; Akad. d. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Klasse II *b*, **115** [1906]; *Monatsh. Chem.* **27**, 631 [1906]; ZD. SKRAUP, *Biochem. Ztschr.* **10**, 245 [1908]; S. J. LEVITES, ebenda **20**, 224 [1909]; E. FISCHER und A. H. KÖLKER, *A.* **340**, 123 [1905]) (vgl. auch S. 344). Mit Hilfe von salpetriger Säure lassen sich aber auch Diazoverbindungen des Eiweißes darstellen (Z. TREVES und G. SALOMONE, *Biochem. Ztschr.* **7**, 11 [1907]), die sich zu Azoverbindungen kuppeln lassen (O. GERNGROSS, in HOUBEN-WEYL, Die Methoden der organ. Chemie, IV. Bd. S. 693, Leipzig 1924; MOREL und SISLEY, *Bull. Soc. chim. France* [4] **41**, 1217 [1927]; **43**, 881 [1928]).

Die Methylierung von Eiweiß hat keine einheitlichen Ergebnisse gezeitigt; die Resultate fallen vielmehr sehr verschieden aus, je nachdem wie man mit Natronlauge und Dimethylsulfat arbeitet.

Benzoyl-Eiweiße sind durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge oder Benzoylchlorid und Alkalibicarbonat (BLUM und UMBACH, *Ztschr. physiol. Chem.* **88**, 285 [1913]) erhalten worden.

Oxydiert man Eiweiß in stark alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur mit Kaliumpermanganat, so entstehen neben Albumosen und Peptonen zahlreiche niedere Spaltprodukte, wie Ammoniak, Essig- und Oxalsäure u. s. w. Ein Teil des Eiweißes jedoch bleibt ungespalten zurück: Die „Oxyprotsulfonsäure" (vgl. R. MALY, *Monatsh. Chem.* **6**, 107 [1885]; **9**, 258 [1888]; **10**, 26 [1889]; ST. BONDZYŃSKI und L. ZOJA, *Ztschr. physiol. Chem.* **19**, 225 [1894]), die aber mit größeren Mengen Kaliumpermanganat weiter oxydiert werden kann. Ebenso wie Kaliumpermanganat spaltet auch Ozon das Eiweiß zum größten Teil (C. HARRIES und K. LANGHELD, *Ztschr. physiol. Chem.* **51**, 342 [1907]). Wasserstoffsuperoxyd spaltet das Eiweiß in saurer und alkalischer Lösung, während bei genau neutraler Reaktion das Eiweiß ohne tiefergehende Veränderung oxydiert und als saure Substanz abgeschieden wird, das „Oxyprotein" (SCHULZ, *Ztschr. physiol. Chem.* **29**, 86 [1899]). Durch starke Alkalieinwirkung in der Hitze entstehen neben den Aminosäuren die einfachen Fettsäuren sowie Ammoniak und Kohlensäure (VICKERY, Journ. biol. Chem. **53**, 495 [1922]). Schmilzt man die trockene Eiweißsubstanz mit Alkali, so entstehen Indol (KOSSEL, *Ztschr. physiol. Chem.* **49**, 317 [1906]) und Skatol, Schwefelwasserstoff und Mercaptane. Die trockene Destillation liefert ähnliche Produkte. Die Spaltung mit Hilfe von überhitztem Wasserdampf kann so weit gehen, daß Hexonbasen überhaupt nicht mehr nachzuweisen sind (STEUDEL, *Ztschr. physiol. Chem.* **35**, 540 [1902]). Formaldehyd härtet und gerbt das Eiweiß und macht die verdünnten Lösungen ungerinnbar (S. 344). Es entstehen die sog. Methyleneiweiße, die saure Natur haben.

Das Molekulargewicht der Proteine. Nimmt man an, daß im Eiweiß die auf Grund der quantitativen Hydrolyse (S. 339) erhaltenen Aminosäuren alle in einem Riesenmolekül vereint sind (vgl. Konstitution, S. 356), so kann man unter Zugrundelegung der in geringster Menge gefundenen

Aminosäure aus der ermittelten Prozentzahl und dem Molekulargewicht dieser Aminosäure ein Mindestmolekulargewicht des Proteines selber errechnen. In ähnlicher Weise kann man aus dem Schwefel-, Halogen- oder Eisengehalt unter Annahme einer bestimmten Anzahl von Atomen dieser anorganischen Bestandteile im Molekül auf das Molekulargewicht schließen. Auch die Bestimmung des Äquivalentgewichtes kann Anhaltspunkte liefern (LAQUEUR und SACKUR, Hofmeisters Beiträge **3**, 193 [1902]; BLEYER und SEIDL, *Biochem. Ztschr.* **128**, 48 [1922]). Mit diesen chemischen Methoden sind für Eialbumin Molekulargewichte von etwa 34 000, für krystallisiertes Hämoglobin von 16 000, für Casein von 190 000 errechnet worden. In ähnlicher Größenordnung liegen die Molekulargewichte, die durch osmotische Druckmessung wässeriger Proteinlösungen bestimmt werden (SÖRENSEN, *Ztschr. physiol. Chem* **106**, 1 [1919]) und bei Gelatine Werte von rund 30 000–90 000 (EGGERT und REITSTÖTTER, *Ztschr. physikal. Chem.* **123**, 364 [1926]) ergeben. E. FISCHER nahm Molekulargewichte von rund 4000–5000 an.

Sehr im Gegensatz zu diesen hohen Molekulargewichten stehen röntgenographische Befunde und kryoskopische Werte, die mit Gliadin, Gelatine und Seidenfibroin in Phenol- und Resorcinlösungen (*Ztschr. physiol. Chem.* **133**, 116 [1924]; **134**, 290, 296 [1924]; *B.* **58**, 2228 [1923]); *Helv. Chim. Acta* **11**, 529 [1928]) gefunden wurden und ganz niedrige Werte (250 bis etwa 700) ergaben. Diese Zahlen bzw. Folgerungen aus ihnen wurden mancherlei Kritiken unterworfen (COHN und CONANT, *Ztschr. physiol. Chem.* **159**, 93 [1926]; EDLBACHER, Die Strukturchemie der Aminosäuren und Eiweißkörper. S. 146 ff. [1927]; MEYER und MARK, *B.* **61**, 1933 [1928]).

Kolloidchemie der Eiweißkörper. Neben der großen chemischen Reaktions- und Wandlungsfähigkeit der Eiweißstoffe und ihrer Abbauprodukte, die sich besonders in ihren biologischen Funktionen äußert, ist eine nicht minder charakteristische und biologisch wichtige Eigenschaft der Eiweißstoffe ihre typische Kolloidalität. Die wässerigen Lösungen sind lyophile, in entsprechend hohen Konzentrationen viscose Sole, sie zeigen das TYNDALL-Phänomen. Allerdings sind viele dieser Lösungen im Ultramikroskop infolge des geringen Unterschiedes im Brechungsvermögen der stark hydratisierten Teilchen gegen Wasser nicht sichtbar zu machen. Sie sind im nativen Zustande nicht dialysierbar, und mittels geeigneter Filter sind sie „ultrafiltrierbar". Sie lassen sich ausflocken, zeigen Fällungsreaktionen mit anderen Kolloiden und sind auf geeigneten Adsorbenzien völlig adsorbierbar. Die Gele äußern das typisch kolloide Phänomen der Quellung und Entquellung und sind durch Adsorptionsvermögen ausgezeichnet. Die meisten technischen Verwendungen der Kolloide, so als Objekte der Gerbung (vgl. LIESEGANGS Kolloidchem. Technologie. S. 901–939), als Leimsubstanz und Bindemittel (ebenda S. 830–884), als plastische Massen, ihre Anwendung für die Klärung von Flüssigkeiten, als Schutzkolloide u. dgl., viele Anfärbungsvorgänge der Eiweißfasern, sind auf ihre typisch kolloiden Eigenschaften gegründet.

Der Schlüssel für die kolloidchemischen Wandlungen und Reaktionen der Proteine ist in ihrer chemischen Konstitution zu finden. Sie sind große, aus Aminosäuren bestehende, sehr reaktionsfähige Molekülkomplexe. Die Labilität dieser Komplexe äußert sich kolloidchemisch darin, daß die Eigenschaften ihrer Sole und Gele, osmotischer Druck, Viscosität, Adsorptionsvermögen, Löslichkeit, Quellbarkeit, Gallertfestigkeit, Elastizitätsmodulus u. s. w., von der „Vorgeschichte", der Vorbehandlung und der Art der Bereitung der Sole und Gele abhängen. Ihrer Zusammensetzung aus Aminosäuen entsprechend, sind diese Gebilde elektroamphoterer Natur. Sie haben demnach die Fähigkeit, sich mit Säuren und Basen zu Salzen zu vereinigen, aber außerdem noch das Vermögen, sich mit Neutralsalzen und anderen Molekülen zu Verbindungen höherer Ordnung (Molekülverbindungen) zusammenzuschließen (S. 342). Alle diese selbst mit geringsten Elektrolytmengen auftretenden Reaktionen können sich in Änderungen der kolloiden Eigenschaften der Proteine äußern. Sie besitzen auch an sich ein gewisses elektrisches Dissoziationsvermögen und bilden elektrisch geladene Micellen (ZSIGMONDY, *Ztschr. physikal. Chem.* **101**, 292 [1922]).

Bringt man ein solches micellares Aggregat in ein salzsaures Milieu, so werden die basischen Gruppen – wir nehmen der Einfachheit halber NH_2-Gruppen an – der Grenzflächenmoleküle unter Salzbildung (NH_4Cl) reagieren; bringt man es in ein natronalkalisches Milieu, so treten CO_2Na-Gruppen auf. Das sind stark polare Gruppen; sie werden sich nach der Theorie von LANGMUIR und HARKINS senkrecht zur Grenzfläche orientieren, derart, daß der elektropolare Teil dem Wasser zugekehrt ist. In der salzsauren Lösung werden die entstehenden, stark dissoziierten NH_4Cl-Gruppen in der Grenzschicht sich dem Wasser, der Außenseite, zukehren; es wird eine elektrische Doppelschicht entstehen, deren dem Eiweiß selber zugekehrte Innenseite positiv, deren Außenseite negativ geladen ist. Umgekehrt drehen sich die Grenzflächenmoleküle in einem alkalischen Milieu mit den salzartig sich bildenden CO_2Na-Gruppen dem Wasser zu, so daß das Eiweiß selber eine negative Ladung erhält. Tatsächlich zeigen Eiweißsole bei einer gewissen Acidität im elektrischen Potentialgefälle kathodische Wanderung, sie verhalten sich wie Kationen, die Teilchen tragen positive Ladungen; in alkalischen Dispersionsmitteln wandern sie hingegen stets anodisch; ihre Ladung zeigt negatives Vorzeichen. Entsprechend verhalten sie sich auch bei der Flockung durch Kolloide, wenn diese dem Eiweiß entgegengesetzte Ladung haben. In saurer Lösung, da die Proteine positiv geladen sind, werden sie durch negativ geladene Kolloide gefällt (Tanninfällung, Fällung mit sauren Farbstoffen), in alkalischer Lösung, da sie selbst negativ, werden sie durch positiv geladene Kolloide (Eisenhydroxydsol, basische Farbstoffe)

geflockt. Sehr viele typische Fällungsreaktionen der Proteine sind nichts anderes als durch Ladungsausgleich bewirkte gegenseitige Flockung entgegengesetzt geladener Kolloide.

Die meisten Proteine zeigen, wenn man sie durch Dialyse weitgehend salzfrei gemacht hat, in destilliertem Wasser anodische Wanderung. Das kommt daher, daß in ihnen die saure Dissoziation die basische überwiegt. So sind unter Abdissoziation von $H^{\cdot}$ die CO_2-Reste dem Wasser zugekehrt, das Eiweiß ist negativ geladen. Mit steigender Wasserstoffionenkonzentration der Außenflüssigkeit findet jedoch ein Zurückdrängen der vorwiegend sauren Dissoziation statt, und wenn $C_h = C_{oh}$ geworden, die Aminosäureionen $+NH_3RCO-$ mit ebensoviel H- wie OH-Ionen im Gleichgewicht sind, hat eine Entladung der Teilchen stattgefunden, der sog. „isoelektrische Punkt" ist erreicht; es tritt Wanderungsstillstand ein, bei weiterer Zunahme der $[H^{\cdot}]$ kathodische Wanderung. Es zeigt sich nun, daß dieser für jedes Protein durch eine gewisse Wasserstoffionenkonzentration charakterisierte Punkt nicht nur bezüglich der elektrischen Wanderung der Umkehrungspunkt ist, sondern daß ganz allgemein die p_H-Eigenschaftskurven der Proteine bei isoelektrischer Reaktion eine kulminative Entfaltung haben.

Wasserstoffionen-Konzentration
beim isoelektrischen Punkt und Fällungsoptima von Eiweißstoffen.

Eiweißstoff	Isoelektrischer Punkt bestimmt	
	durch Kataphorese	als Fällungsoptimum bzw. Trübungsmaximum
Natürliches Serumalbumin . . .	$2 \cdot 10^{-5}$	
Serumglobulin	etwa $4 \cdot 10^{-6}$	$3{,}8 \cdot 10^{-6}$
Casein	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
Knochengelatine	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$

In diesem Punkte findet durch Alkohol oder durch Neutralsalze am leichtesten Ausflockung statt. Die elektrische Entladung der Proteinteilchen bewirkt, daß sie bei isoelektrischer Reaktion das geringste Wasserbindungsvermögen haben; sie trennen sich am leichtesten vom Lösungsmittel. Die gleiche Ursache hat es, daß im isoelektrischen Punkt der salzfreien Lösung, z. B. von Gelatine, ein Maximum der Trübung herrscht, die bis zur Flockung vorschreiten kann. Hier ist aus dem gleichen Grunde ein Minimum der Viscosität und Quellung. Diese beiden Erscheinungen sind hingegen bei maximaler Aufladung der Micellen offenbar am größten.

So erklärt sich die große Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentation für die Eigenschaften der Proteine, nicht nur in den erwähnten Fällen, sondern auch für Leitfähigkeit, osmotischen Druck, Dichte, Fällungsreaktionen mit entgegengesetzt geladenen Kolloiden, Oberflächenspannung, Schaumbildung, Schutzwirkung auf Goldsole, Gelatinierungsgeschwindigkeit, Gallertfestigkeit (vgl. GERNGROSS, *Kolloid-Zschr.* **40**, 280 [1926]).

Für denjenigen, der technisch mit Proteinen zu tun hat, ist deshalb die Kenntnis des Wesens der Wasserstoffionenkonzentration und der Methodik ihrer Messung unerläßlich. Auf die Bedeutung des isoelektrischen Punktes für die Aufhellung und Klärung von Flüssigkeiten, ferner ganz allgemein für Molkerei-, Gerberei-, Färberei-, Leim- und Gelatine-, Photo-Industrie kann nicht genügend eindringlich hingewiesen werden. Trotzdem muß man vor einer zu einseitigen Betrachtung der kolloiden Eigenschaften der Proteine unter dem Gesichtspunkte der Wasserstoffkonzentration warnen (vgl. Sonderheft Nr. 3 der *Kolloid-Ztschr.* **40**, 161—286 [1926], „Säurewirkung und Wasserstoffionenkonzentration in der reinen und angewandten Chemie"). Nicht nur die Wasserstoffionenkonzentration, sondern auch das Anion der verwendeten Säuren oder Salze sind wesentlich zu berücksichtigen (OSTWALD, KUHN und BÖHME, *Kolloidchem. Beih.* **20**, 412 [1925]). Besonders bei Quellungs-, Viscositäts- und Flockungsphänomenen spielen Neutralsalzionen eine spezifische Rolle. Am besten studiert sind die sog. HOFMEISTERschen oder lyotropen Ionenreihen, denen zufolge sich die Anionen bezüglich dehydratisierender Kraft, d. h. Entquellungs- und Aussalzungsvermögen, in die Reihe

$$SO_4, \text{ Citrat, Acetat, } Cl, Br, NO_3, J, CNS,$$

in bezug auf die Kationen in die Reihe

$$Li, Na, K, Rb, Cs, Mg$$

einordnen. Das an der Spitze stehende SO_4-Ion wirkt von einer gewissen Konzentration an am stärksten entwässernd und aussalzend, das am Ende stehende Rhodanion hydratisierend, quellend und lösend. Die Mucidanpräparate (KALI CHEMIE A.-G., Berlin) benutzen die Eiweiß (Schleim, Eiter) lösende Wirkung der ungiftigen Rhodanalkalien in der Medizin.

Auch die Hitzekoagulation, das Unlöslichwerden und Ausfallen von Albuminen, Globulinen, Hämoglobulin bei bestimmten Koagulationstemperaturen, gelingt am besten bei isoelektrischer Reaktion und ist kolloidchemisch zu betrachten. Aber ohne Frage sind die primären Ursachen für die Hitzekoagulation in konstitutivchemischen Veränderungen zu suchen. Auch die Neutralsalzwirkungen auf Proteine und ihre Abbauprodukte — je nach angewendeter Konzentration Fällungen wie Lösungen — sind nicht bloß im Zusammenhang mit deren Molekülgröße und als Entladungs- und Dehydrationserscheinungen, sondern auch als eine Folge von Molekülverbindungen mit Neutralsalzen zu betrachten, die von den Bausteinen der Proteine wesentlich abhängen (S. 342). Die Fällungen mit starken Säuren (S. 338, 350) sind gleichfalls primär durch hauptvalenzchemische Veränderungen der Proteinmoleküle zu erklären. Sowohl bei der Hitzekoagulation wie bei der Säurekoagulation und Salzfällung treten mehr oder minder rasch irreversible Änderungen des gefällten Eiweißes, die Denaturierung, auf, ein dauerndes Unlöslichwerden in Wasser, Säure- und Salzlösung. Aber auch durch viele andere Einflüsse kann Denaturierung erfolgen, so durch bloßes längeres Verweilen gewisser Eiweißstoffe in in ungelöstem Zustande, durch andauerndes Schütteln der Lösungen, ferner bei der Dialyse an den Dialysiermembranen, auch durch Adsorption an Ton und Kohle, durch Bestrahlung (Über Reversion der Hitzekoagulation vgl. M. SPIEGEL-ADOLF, *Naturwiss.* **15**, 799 [1927]).

Erwähnenswert und technisch bedeutungsvoll ist auch die Schutzkolloidwirkung der Proteine und gewisser Abbauprodukte (S. 350, 370). Sie kann durch die Bestimmung der Goldzahl, d. i. jene Menge, die eine Ausflockung von 10 cm^3 eines Goldsoles durch $1 cm^3$ $2n$-Kochsalzlösung eben verhindert, zahlenmäßig ausgedrückt werden (ZSIGMONDY und SCHULZ Hofmeisters Beiträge **3**, 137 [1903]). Die Ausflockung ist durch den Farbenumschlag von Rot nach Blau leicht zu beobachten.

Protein	Goldzahl
Gelatine	0,005 – 0,01
Casein	0,01
Ovalbumin	0,06 – 0,03
Globulin	0,02 – 0,05
Ovomucoid	0,04 – 0,08
Krystallisiertes Ovalbumin	2,00 – 8,00
Alkalialbuminat	0,006 – 0,04

Konstitution der Proteine. Die seit bald einem Jahrhundert erwiesene Tatsache, daß die Eiweißstoffe leicht in Aminosäuren zerfallen, läßt noch immer die Frage offen, wie diese relativ einfachen Bausteine zu den hochmolekularen kolloiden Proteinen zusammengeschlossen sind. Schon HOFMEISTER (Ergebnisse der Physiologie, I. Abteilung, Biochemie, 759 [1902]) kam auf Grund einer eingehenden Diskussion der Möglichkeiten der Verbindung der Aminosäuren untereinander und der Eigenschaften der Proteine zu einer sicheren Formulierung der schon früher bestehenden Meinung, daß eine säureamidartige Verkettung der Carboxyl- mit den Aminogruppen vorliegen müsse. Dafür sprach letzten Endes auch das von ihm angeführte biologische Argument, daß ja der Organismus (die Leber) bereitwillig aus Benzoesäure und Glykokoll eine säureamidartige Verbindung, die Hippursäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, herstelle. Die grundlegenden Arbeiten EMIL FISCHERS (*B.* **39**, 530 [1906]) stützten die Richtigkeit der Ansicht HOFMEISTERS. Die von ihm und seiner Schule aufgebauten säureamidartig verketteten hochmolekularen Polypeptide (S. 344, 351) — die synthetische Höchstleistung bedeutete das Okta-dekapeptid-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-oktaglycyl-glycin (*B.* **40**, 1754 [1907]) und ein um einen Leucylrest reicheres 19-Peptid (ABDERHALDEN und FODOR, *B.* **49**, 577 [1916]) — erwiesen sich in bezug auf Farben und Fällungsreaktionen, kolloides Verhalten und, sofern sie die „natürlichen" optischen Konfigurationen der Aminosäuren enthielten, auch im Verhalten gegen Fermente (S. 352) durchaus naturgerecht, wenngleich ohne Frage im natürlichen Protein nicht die gleichförmige Anordnung zu erwarten ist wie in den beiden genannten synthetischen Produkten.

Die ungeheuren Kombinations- und Permutationsmöglichkeiten der Aminosäuren in den Polypeptiden lassen bei der Annahme eines Molekulargewichtes von 4000 bis 5000 und demnach 30 bis 40 Aminosäuren im Molekül $1{,}28 \cdot 10^{27}$ Isomere zu, wobei die mögliche Tautomerie der Peptidbindung (S. 345) (E. FISCHER, *Ztschr. physiol. Chem.* **99**, 54 [1917]) noch nicht berücksichtigt ist. Diese praktisch unendlichen Zahlen werden der Forderung nach der nicht minder großen Vielheit gerecht, die man für das verschiedenartige, spezifisch eingestellte Eiweiß in seinen biologischen Funktionen annehmen muß. In analytischer Hinsicht spricht der in ganzzahligem, einfachem Verhältnis stehende Zuwachs von freien NH_2- und CO_2H-Gruppen bei fortschreitender Hydrolyse, der nach VAN SLYKE, SÖRENSEN, WILLSTÄTTER-WALDSCHMIDT-LEITZ (S. 344, 349) feststellbar ist, für das natürliche Peptidsystem. Endlich ist die Isolierung von „natürlichen" Polypeptiden beim gelinden Abbau der Proteine (S. 351), die mit synthetischen Produkten identifiziert werden konnten, eine sehr solide Stütze für die Polypeptidhypothese der Proteine.

Es ist wahrscheinlich, daß in beschränktem Maße auch esterartige Bindung der Carboxylgruppen an das Serinhydroxyl vorkommt. Von Bedeutung ist noch die Feststellung, daß der basische Imidazolring des Histidins frei und an der Peptidverkettung nicht beteiligt ist (KOSSEL und EDLBACHER, *Ztschr. physiol. Chem.* **93**, 396 [1915]; GERNGROSS, ebenda **108**, 50 [1919]); das gleiche gilt im allgemeinen für die Guanidingruppe des Arginins (KOSSEL und WEISS, ebenda **78**, 402 [1912]; KOSSEL und CAMERON, ebenda **76**, 457 [1912]) und die endständige Aminogruppe des Lysins.

Erwähnt sei noch die Anschauung, daß die durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Polypeptidgebilde „Großbausteine" darstellen, welche durch feinere Bindungen, Nebenvalenzen, zu noch größeren Aggregaten vereinigt sind und nun als solche die eigentlichen Struktureinheiten der nativen Proteine darstellen (COHNHEIM, Chemie der Eiweißkörper. Braunschweig **1911**, 77; STIASNY, *Collegium* **1920**, 255; Science **57**, 483 [1923]). Die durch Pepsinspaltung erhaltenen Peptone (S. 350) wären demnach als solche aus Polypeptiden aufgebaute Großbausteine aufzufassen. Das Pepsin soll nur die Fähigkeit haben, die Proteine unter Lösung der Nebenvalenzen bis zu diesen Großbausteinen zu zerteilen. Die weitere hauptvalenzchemische Spaltung folgt dann durch Trypsin und Erepsin (S. 351). Allerdings muß hier die neue Feststellung erwähnt werden, daß auch das Pepsin sich bei Thymus-Histon (FELIX, *Ztschr. physiol. Chem.* **146**, 103 [1925]) und bei Globulin und Casein als CO_2H- und NH_2-Gruppen bloßlegend, also als Hauptvalenzbindungen lösend, erwies (WALDSCHMIDT-LEITZ und SIMONS, ebenda **156**, 114 [1926]).

In neuerer Zeit wurden durchaus andere Anschauungen über die Konstitution der Eiweißstoffe diskutiert. Die Existenz der polypeptidartigen Riesenmoleküle der Eiweißkörper wurde angezweifelt.

Molekulargewichtsbestimmungen (S. 353) von Gelatine in Phenol (TROENSEGAARD und SCHMIDT, *Ztschr. physiol. Chem.* **133**, 116 [1924]) ergaben die Zahl 350, für Gliadin 440, von Seidenfibroin in Resorcin noch niedrigere Werte (HERZOG und KOBEL, ebenda **134**, 296 [1924]; derselbe und KRAHN, ebenda 291). Damit in Einklang schienen röntgenographische Untersuchungen an Seidenfibroin (BRILL, *A.* **434**, 204 [1923]) zu stehen, die das Molekulargewicht eines regelmäßig sich wiederholenden Elementarkörpers von 250—330 lieferten, und von Kollagen, dessen kleinste strukturchemisch selbständig aufzufassende Atomgruppeneinheit auf die Zahl 685 schließen ließ (HERZOG und GONELL, *B.* **58**, 2228 [1925]). Aus solchen Befunden wurde gefolgert, daß wahrscheinlich am Aufbau der dem Röntgenspektrogramm zufolge krystallisierten Hauptsubstanz dieser Proteine — es sind vor allem Gerüsteiweiße gemeint — nur wenige, in den Elementarbausteinen zusammengefaßte Aminosäuren beteiligt seien, und daß die vielen anderen bei der Hydrolyse gefundenen Aminosäuren einer Kittsubstanz angehören. Die Aminosäuren in den einfachen Strukturmolekülen sollen nach dieser Hypothese in Form von Diketopiperazinen (S. 345) zusammengeschlossen sein, aus denen erst sekundär durch Hydrolyse die Polypeptide und Aminosäuren entstehen.

Die Diketopiperazin-Hypothese, die gesondert von der Assoziationshypothese zu betrachten ist, hat verschiedene experimentelle Stützen gefunden.

1. Die Röntgenspektrographie des Seidenfibroins läßt auf ein Diketopiperazin (Glycyl-d-alaninanhydrid) als Elementarkörper schließen (HERZOG, *Ztschr. angew. Chem.* **35**, 697 [1922]; BRILL, a. a. O.; vgl. dagegen aber auch MEYER und MARK, *B.* **61**, 1934 [1928]).

2. Es wurden nicht nur bei der Säurehydrolyse, sondern auch bei der tryptischen Verdauung Diketopiperazine isoliert; aus Gliadin (ABDERHALDEN, *Ztschr. physiol. Chem.* **128**, 119 [1923]; **129**, [illegible] und 320 [1923]); aus Leim (LEVENE, *B.* **43**, 3168 [1910]), und es besteht die allergrößte Wahrscheinlichkeit, daß es sich nicht etwa um sekundäre Bildung aus Polypeptiden handelt. Auch Anhydride wurden isoliert, an deren Aufbau mehr als 2 Aminosäuren beteiligt sind (ABDERHALDEN, *Naturwiss.* **12**, 717 [1924]). Allerdings betrug die Ausbeute bei all diesen Produkten höchstens 1%. Hier muß erwähnt werden, daß auch EMIL FISCHER neben der vorherrschenden Peptidbindung „es sogar für recht wahrscheinlich" gehalten hat, daß Piperazinringe im Eiweiß vorkommen (*B.* **39**, 607 [1906]).

3. Die Reaktion von T. SASAKI mit Alkali und Pikrinsäure (S. 336), die unter anderem auch für viele Diketopiperazine charakteristisch ist, wird von Proteinen, jedoch von Aminosäuren und Polypeptiden nicht gegeben (ABDERHALDEN und KOMM, *Ztschr physiol. Chem.* **139**, 181 [1924]); doch enthält das Eiweiß möglicherweise auch andere Gruppen, die diese Reaktion zeigen.

4. Hypobromit reagiert rasch mit Diketopiperazinen und in ähnlicher Weise mit Proteinen, während die Peptidbindung der Polypeptide nicht in Reaktion tritt (GOLDSCHMIDT und STEIGERWALD, *B.* **58**, 1347 [1925]; GOLDSCHMIDT und Mitarbeiter, *A.* **456**, 1 [1927]). Auch hier läßt sich jedoch, ähnlich wie bei der SASAKIschen Reaktion, einwenden, daß in den komplizierten Proteinen für ein so energisches Reagenz wie Bromlauge viele Reaktionsmöglichkeiten bestehen (BRIGL, HELD und HARTUNG, *Ztschr. physiol. Chem.* **173**, 129 [1928]).

5. Diketopiperazine werden bei der Reduktion unter anderem in Piperazine verwandelt, während Polypeptide weitgehend gespalten werden. Aus Seidenfibroin konnte bei der Reduktion Methylpiperazin isoliert werden, das einem Alanylglycin-anhydrid (Diketopiperazin) entsprechen würde (ABDERHALDEN, *Naturwiss.* **12**, 718 [1924]).

6. Cystin und Cystinpeptide geben ihren Schwefel bei der Behandlung mit alkalischen Bleilösungen nur sehr langsam ab, während cystinhaltige Diketopiperazine und Keratin (Wolle) sich unter den gleichen Bedingungen unter Bildung von Bleisulfid schwärzen (BERGMANN und STATHER, *Collegium* **1926**, 249; STATHER, ebenda 545).

7. Gewisse Diketopiperazine lassen sich durch Lösen in Alkali und Fällen mit Säuren in hochmolekulare Produkte verwandeln, die in mancher Hinsicht Ähnlichkeit mit natürlichen Proteinen haben. Diese Stoffe, die ursprünglich aus der ringförmigen Anhydrisierung zweier Aminosäuren stammen, werden durch Salzsäure, ohne eine Diketopiperazin-Zwischenstufe zu passieren, zu Tetrapeptiden abgebaut (BERGMANN, *Naturwiss.* **12**, 1160 [1924]; **13**, 1049 [1925]).

Die Kräfte, welche die Assoziation der relativ einfachen Elementarkörper bewirken, wurden im Sinne der WERNERschen Koordinationslehre als Restaffinitäten und Nebenvalenzen bezeichnet. Daß beim Aufbau der Proteine derartige Restaffinitätsabsättigungen eine Rolle spielen könnten, wurde z. B. durch Bildung einer Molekülverbindung von Sarkosinanhydrid mit Tryptophan gezeigt (PFEIFFER, *Collegium* **1926**, 485). Andererseits wurden krystallgitterartige Bindungen als aggregierende Kräfte angenommen. Alle diese Aggregierungshypothesen fanden Nahrung in ähnlichen zur Diskussion stehenden Anschauungen über die Konstitution anderer hochmolekularer Naturstoffe, wie Cellulose, Stärke, Kautschuk u. dgl.

Es sei noch erwähnt, daß der Gedanke geäußert wurde, daß *OH*-haltige Heterocyclen, vorwiegend Pyrrole, im Eiweiß kondensiert vorliegen, die bei der Hydrolyse Aminosäuren liefern. Als Stütze für diese Auffassung gilt das Auftreten von Pyrrolen und anderen Basen bei der Reduktion acetylierten Eiweißes mit Natrium und Alkohol (TROENSEGAARD, *Ztschr. angew. Chem.* 38, 622 [1925]). Auch eine Verkettung der Aminosäuren durch Harnstoffbindung wurde erwogen (BRIGL und HELD).

Die auf S. 352 angeführten Studien mit reinen Enzymen an Proteinen und Polypeptiden haben alle diese Hypothesen nicht stützen können. Die Diketopiperazine und auch die harnstoffartig verbundenen Aminosäuren erweisen sich als ferment-resistent. Die ungemein feine, auf die Struktur eingestellte Fermentwirksamkeit steht mit der vielgliedrigen Peptidverkettung auch besser in Einklang als mit der Vorstellung vorherrschender Diketopiperazin-Aggregationen. Auch bei der Spaltung der Proteine mit Pepsin, das als ein bloß desaggregierendes Ferment galt, hat sich die Öffnung der säureamidartigen Bindungen durch den Zuwachs von titrierbaren CO_2H- und NH_2-Gruppen nachweisen lassen (FELIX, *Ztschr. physiol. Chem.* **146**, 103 [1925]; WALDSCHMIDT-LEITZ und SIMONS, ebenda **156**, 114 [1926]).

Man wendet sich übrigens neuestens auch bei den anderen genannten hochmolekularen Naturstoffen, wie bei Cellulose und Kautschuk, wieder eher der Vorstellung zu, daß es sich um sehr lange, hauptvalenzchemisch verbundene Ketten einzelner kleiner Grundmoleküle und nicht um Assoziationen oder übermolekulare Gitterbildungen handelt. Die röntgenographischen Abmessungen der „Elementarzellen" geben keinen Aufschluß über die Ketten- oder Moleküllänge (MEYER und MARK, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 935 [1928]; *B.* **61**, 1932 [1928]; STAUDINGER, *Naturwiss.* **17**, 141 [1929]). Offen steht aber noch, ob nicht doch bei Gerüsteiweißsubstanzen, wie Seide und Keratin, die sich bis jetzt als ferment-resistent erwiesen haben, Diketopiperazine und Assoziationen eine bedeutendere Rolle spielen (WALDSCHMIDT-LEITZ, *Collegium* **1928**, 554). Es muß ferner bemerkt werden, daß elektrolytfreie Gelatine bei isoelektrischer Reaktion in ihren Lösungen bei längerem Erhitzen starke Abnahme des (osmotisch ermittelten) Molekulargewichts, der Viscosität und der Gallertfestigkeit zeigt, die auf einen irreversiblen Abbau schließen läßt, ohne daß die Öffnung von Peptidbindungen feststellbar wäre, was auf Assoziation von Molekülkomplexen schließen läßt.

Einteilung der Eiweißstoffe. So scharf die Eiweißstoffe von allen anderen Naturstoffen durch Zusammensetzung und Verhalten unterschieden sind, so schwierig ist eine systematische gruppenweise Abgrenzung der Proteine untereinander, die aber gerade bei der unübersehbaren Reichhaltigkeit der Körperklasse notwendig erscheint. Unsere Kenntnisse über die Konstitution dieser Stoffe ist noch nicht so weit gediehen, daß sie uns ein begründetes Einteilungsprinzip, ein natürliches System der Proteine, liefern könnte. Man hat versucht, auf Grund der quantitativen Hydrolyse in Aminosäuren eine Gruppierung vorzunehmen, in:

1. Proteinoide, welche vorwiegend Monoaminosäuren und besonders viel Glykokoll enthalten. Hierher gehören die Gerüsteiweiße, wie Kollagen, Seidenfibroin, Keratin. 2. Proteine, welche 10—15% Diaminosäuren enthalten. 3. Histone mit etwa 30% Diaminosäuren. 4. Protamine, die vorwiegend aus Diaminosäuren bestehen.

Einstweilen ist jedoch die seit langer Zeit geübte Einteilung unbedingt zweckmäßiger, die zum Teil auf der Herkunft der Proteine, auf physikalischem Verhalten, wie Löslichkeit, und auch auf chemischen Faktoren beruht. Darnach sind zu unterscheiden:

A. Einfache Eiweißkörper.

1. Albumine. Hitzekoagulierbare Eiweißstoffe, die in salzfreiem Wasser löslich sind, schwachsauren Charakter haben. Isoelektrischer Punkt bei etwa p_H 4,7. Sie sind glykokollfrei. Hierher gehören das technisch wichtige Serumalbumin und Eialbumin und das Milchalbumin, das ein Bestandteil der beim Erhitzen sich bildenden Milchhaut ist.

2. Globuline. Es sind die verbreitetsten Eiweißstoffe, schwachsauer (isoelektrischer Punkt bei p_H 4,8), hitzekoagulierbar, in Wasser unlöslich, jedoch in Neutralsalzen löslich. Sie flocken demnach durch Befreiung von Elektrolyten z. B. beim Dialysieren aus. Das Blutserum enthält Serumglobulin, das auch in der Milch sich findet, desgleichen gibt es Eierglobulin und besonders Pflanzenglobuline. Das Fibrin, das beim Gerinnen des Blutes ausflockt und technisch verwertet wird (S. 362), das Myosin (Muskeleiweiß) sind Globuline.

3. Alkohollösliche Pflanzeneiweiße (Prolamine), Glutenine. Sie sind in Wasser und Salzlösungen unlöslich, in Säuren, Alkalien und Alkohol, besonders in etwa 70%igem, löslich. Hierher gehört das Klebereiweiß, das technisch als Klebstoff, als Ausgangsmaterial für die Bereitung von Suppenwürze und wegen seines Zusammenhanges mit der Backfähigkeit der Mehle technisch wichtig ist.

4. Histone. Sie sind reich an Diaminosäuren, speziell Arginin, und besitzen daher basischen Charakter. Sie bilden, mit Nucleinsäuren verbunden, den Hauptbestandteil der Zellkerne, der weißen und kernhaltigen roten Blutkörperchen und der Spermatozoen von Tieren.

5. Protamine finden sich im Fischsperma; sie sind, relativ einfach zusammengesetzt, die bestuntersuchten Proteine. Sie besitzen infolge des Überwiegens der Diaminosäuren ausgesprochen basischen Charakter.

6. Gerüsteiweiße, Skleroproteine (Albuminoide). Die Zusammenfassung in dieser Gruppe geschieht vorwiegend auf Grund morphologischer Zusammengehörigkeit, wenngleich viele von ihnen, z. B. durch hohen Glykokollgehalt, auch chemisch als zusammengehörig charakterisiert sind.

Es sind Gerüstsubstanzen der Tiere und niemals Bestandteile des Zellinnern. Auch in den Ernährungssäften und Flüssigkeiten von Pflanzen und Tieren finden sie sich nicht. Sie zeigen saure Dissoziation, der isoelektrische Punkt liegt zwischen *pH* 4,2 und 6. In diese Gruppe gehören viele technisch besonders wichtige Proteine: Kollagen der Haut und Knochen (Leder, Leim, Gelatine), Keratin (Haare, Wolle, Horn), Seidenfibroin und Sericin (natürliche Seide), Spongin (Protein der Badeschwämme).

B. Umwandlungsprodukte der einfachen Eiweißstoffe.

Sie zeigen bei charakteristischen Unterschieden gegen das native Eiweiß weitgehende Ähnlichkeit mit ihm; manche von ihnen kommen auch in der Natur vor (so die fermentgespaltenen Abbauprodukte), so daß ihre Eingliederung berechtigt erscheint. Hierher gehören: *a)* koagulierte Proteine, *b)* Acidalbumine und Albuminate, *c)* Albumosen, Peptone, Kyrine (S. 350, 351), *d)* Oxydations-, Reduktionsund Substitutionsprodukte (S. 353).

C. Zusammengesetzte Eiweißkörper (Proteide).

Sie enthalten außer dem eigentlichen Eiweißpaarling eine nicht eiweißartige „prosthetische Gruppe". Über die Art der Verbindung der beiden Komponenten ist im allgemeinen Sicheres nicht bekannt. Die technisch wichtigen Caseine und Hämoglobine gehören in diese Klasse.

1. Lipoproteide. Biologisch wichtige Verbindungen von an sich unlöslichem Eiweiß mit Phosphatiden, die in dieser Verbindung löslich werden.

2. Phosphorproteide. Verbindungen von Eiweiß mit Phosphorsäure. Am bekanntesten sind die Caseine der Milch und die Vitelline des Vogeleidotters und Ichthulins der Fischeier. Auch die Schleimstoffe des Aales, der Galle und Niere sind Phosphorproteide.

3. Nucleoproteide, salzartige Verbindungen basischer Proteine (Histone und Protamine) mit Nucleinsäuren. Es sei bemerkt, daß die Nucleinsäuren auch ohne den „Eiweißpaarling", mit anderen anorganischen und organischen Komponenten vereint, eine bedeutende Rolle spielen. Es sind selbst sehr komplizierte Verbindungen. Sie zerfallen bei der Zerlegung in: Zucker (Ribose, eine Pentose, und Hexosen), Purine (Adenin = 6-Aminopurin; Guanin = 2-Amino-6-oxypurin; Hypoxanthin = 6-Oxypurin; Xanthin = 2,6-Dioxypurin und Harnsäure = 2,6,8-Trioxypurin), Pyrimidine (Uracil = 2,6-Dioxypyrimidin; Thymin = 5-Methyl-2,6-dioxypyrimidin; Cytosin = 6-Amino-2-oxypyrimidin), endlich in Phosphorsäure. Sie bilden wesentliche Bestandteile der Zellkerne.

Von den Nucleinsäuren dürften diejenigen aus der Thymusdrüse, Schilddrüse, Pankreas, Leber, Milzpulpa, den Köpfen der Fischspermatozoen, der Hefe, aus Weizenkeimlingen am besten untersucht sein. Die Darstellung aus Hefe geschieht z. B. auf folgende Weise: Gewaschene und entfettete frische Bierhefe wird mit Alkali behandelt, wodurch das darin enthaltene Nucleoproteid in Eiweißkörper und Nucleinsäure gespalten wird. Das Eiweiß wird ausgefällt, aus der filtrierten Lösung die Nucleinsäure durch Salzäure abgeschieden und durch wiederholtes Lösen und Fällen gereinigt. Als Säure bildet Nucleinsäure Salze. Mit Proteinen gibt Nucleinsäure bei saurer Reaktion Niederschläge, worauf zum Teil die antiseptische Wirkung beruht.

Die Nucleinsäure selbst findet therapeutische Anwendung als inneres Antisepticum. Auch ihre Salze, besonders mit Eisen, Arsen, Silber, Quecksilber, Kupfer, werden je nach der Natur des Kations angewendet. Endlich dient sie auch gelegentlich als Schutzkolloid. Im Organismus ist sie Quelle der Harnsäure und verwandter Purinstoffe der Excretion.

4. Hämoglobine und andere Chromoproteide. Der Eiweißpaarling des Hämoglobins ist das histonartige Globin, die prosthetische Gruppe der Farbstoff Hämochromogen. Außerhalb des Organismus geht das Hämoglobin bald in Methämoglobin über, dessen Spaltung neben Globin das 8,9% Eisen enthaltende Hämatin, $C_{34}H_{32}O_4N_4 \cdot FeOH$, liefert. Das Eisen befindet sich in komplexer Bindung im Molekül. Präparativ wird das Chlorid des Hämatins durch Kochen des Blutes mit Kochsalz und Eisessig, das Hämin, abgespalten, welches in Gestalt der TEICHMANNschen Krystalle zum mikroskopischen Blutnachweis dient.

Durch komplizierte Reaktionsfolgen kann das Hämatoporphyrin zum sauerstofffreien Ätioporphyrin, $C_{32}H_{38}N_4$, abgebaut werden, das mit dem von WILLSTÄTTER aus den Porphyrinen des Chlorophylls erhaltenen Ätioporphyrin identisch ist (WILLSTÄTTER und M. FISCHER, *A.* **400**, 182 [1913]; WILLSTÄTTER *B.* **47**, 2856 [1914]). Die sich daraus ergebenden Konsequenzen über den Zusammenhang zwischen Blut- und Blattfarbstoffen sind eingehend diskutiert worden (WILLSTÄTTER, *B.* **47**, 2863 [1914]). Über die Formel des Ätioporphyrins vgl. H. FISCHER und Mitarbeiter, *A.* **448**, 180 [1926]; **459**, 54 [1927]; **466**, 188 [1928].

5. Glucoproteide. Über den Eiweißpaarling ist nichts Näheres bekannt. Die Nichteiweißbestandteile sind Chondroitinschwefelsäure oder Mucoitinschwefelsäure. Das Eialbumin ist offenbar ein Glucoproteid, da es durch einen charakteristischen Aminozuckergehalt ausgezeichnet ist. Sonst gehören in diese Gruppe die deutlich sauren Charakter zeigenden Schleimstoffe des Knorpels, unerwünschte, zu beseitigende Stoffe der Gelatine- und Leimindustrie, der Bronchien, der Fisch- und Amphibieneier. Chondroitinschwefelsäure und Mucoitinschwefelsäure sind gepaarte, d. h. ätherartig an Zucker gebundene Schwefelsäuren, die außer Schwefelsäure, Glucuronsäure, Essigsäure aus Glucosamin

einer Aminoglucose bestehen. Es sei bemerkt, daß das Chitin, die Gerüstsubstanz der Crustaceenpanzer und der Käferflügel, aus Acetylglucosamin aufgebaut ist (K. H. MEYER und MARK, *B.* **61**, 1936 [1928]).

Technologie der Eiweißstoffe. Es wurde bereits einleitend (S. 335) auf die Bedeutung der Proteine in den verschiedensten Zweigen der chemischen Technologie und auf die Notwendigkeit hingewiesen, die wissenschaftlichen Grundlagen der Chemie und Kolloidchemie der Proteine zu kennen, die im 1. Teil der vorliegenden Zusammenfassung zu finden sind. Die spezielle Technologie einzelner Proteine oder Proteingruppen wird unter Casein (Bd. **III**, 110), Düngemittel (Bd. **IV**, 24), bei gemischten phosphor- und stickstoffhaltigen Düngern, bei Getreideverarbeitung (Kleberproteine), unter Gelatine und Leim, Gerberei, Milch, Seide, Wolle besprochen.

Im folgenden soll nur 1. die Technologie der Albumine, u. zw. *a)* das Eialbumin und die technische Verwertung von Hühnereiern; *b)* das Blutalbumin nebst der technischen Verwertung des Schlachtblutes, dann 2. unter Eiweißpräparaten die Anwendung von Proteinen, ihrer Derivate und Abbauprodukte in der Nährmittel- und der pharmazeutischen Industrie erörtert werden.

1. Albumine (Eier- und Blutverwertung).

Technische Bedeutung besitzen die chemisch weitgehend untersuchten, in ihrer Zusammensetzung untereinander recht verschiedenen Eier-, Serum- (Blut-) und Milchalbumine.

Das letztere wird in der Milchindustrie aus den von Casein befreiten Molken durch Hitzekoagulation bei isoelektrischer Reaktion (S. 335) vor der Milchzuckergewinnung ausgeschieden. Es ist gleichsam ein Abfallprodukt. Es hat durch die Art der Isolierung – Hitzegerinnung – die technisch wertvollsten Eigenschaften der anderen beiden Albumine, vor allem die Wasserlöslichkeit, eingebüßt und besitzt lange nicht die Bedeutung wie diese beiden Stoffe. Beim Erhitzen der rohen Milch scheidet es sich zusammen mit dem Milchglobulin, das identisch mit Serumglobulin ist, als Hauptbestandteil der Milchhaut aus.

a) Eieralbumin. Die Hühnereier bestehen im Durchschnitt aus: 12,2% Schale, 65,5% Wasser, 11,9% Eiweißsubstanz, 9,3% Fette (Lipoide), 0,9% lösliche Asche. Man kann, grob gerechnet, etwa 60% des Eies als Eiklar, 30% als Dotter (Eigelb) und 10% als Schale zählen. 100 Stück Eier liefern etwa 2400 *g* Eiklar, das etwa 12% Proteine, 87% Wasser, 0,7–0,8% Asche und als Rest andere stickstoffhaltige Stoffe, Fette und Kohlehydrate, enthält. 1 Frischei = rund 55 *g*.

Die Reaktion des Eiweißes ist deutlich alkalisch; der *pH* bei frisch gelegten Eiern 8,24, steigt nach einigen Wochen bis *pH* 9,6 (HEALY und PETER, *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 3069). Die Proteinstoffe des Eiklars sind Ovalbumin, Conalbumin, Ovoglobulin und Ovomucoid (LANGSTEIN, Hofmeisters Beitr. **1**, 83 [1902]). Das Eialbumin enthält 10–11% Glucosamin, gehört also eigentlich zu den Glucoproteiden (S. 359). Über seine Krystallisation vgl. S. 338.

Das Öffnen der Eier für die Albumingewinnung erfolgt von Hand aus, wobei jedes nicht völlig frische Ei auszuscheiden und das Gelbe möglichst sorgfältig abzusondern ist. Konservierte Eier (vgl. weiter unten) liefern nie die gleiche hohe Qualität wie frische Eier. Man filtriert das Eiklar durch Müllergaze, um von Schalenteilchen und mitgerissenen Teilen der unter der Schale liegenden, aus Keratin bestehenden Eihaut und besonders von Zellhäutchen, die das Eiweiß durchsetzen, zu befreien. Stärkere Bewegung ist bei allen Manipulationen wegen der Gefahr störender Schaumbildung zu vermeiden. Auch Abzentrifugieren des Unlöslichen ist vorgeschlagen worden. Eine weitere Reinigung erfolgt durch 30–48stündiges Absitzenlassen in Standzylindern (z. B. von 40 *cm* Durchmesser und 100 *cm* Höhe) bei kühler Temperatur oder durch „Schönen" mit Essigsäure und Terpentinöl. Zu diesem Zwecke wird das filtrierte Eiweiß in Holz- oder Steingutgefäßen von etwa 150 *l* Inhalt gebracht, die 10 *cm* über dem Boden einen Ablaßhahn besitzen. Man fügt auf 100 *l* Eiklar 150–250 *g* 30%ige Essigsäure und 250 *g* reines Terpentinöl, mischt gründlich durch und läßt 1–2 Tage in gekühltem Raume ruhig stehen. Dabei klärt das aufsteigende Terpentinöl vor allem unter Mitnahme der Dotterbestandteile, während andere Trübungsstoffe bei der schwach sauren Reaktion (vgl.

S. 355) sich leicht abscheiden und zu Boden sinken. Nach Ablassen des Bodenschlammes durch den Hahn fließt eine blanke, Prima-Albumin liefernde Lösung ab, die sorgfältig von der letzten, trüben Oberschicht getrennt zu halten ist. Aus den die Trübungsstoffe und gefärbten Teile enthaltenden Resten wird durch Vermischen mit wenig Wasser und abermalige Klärung mit wenig Essigsäure und Terpentinöl eine nicht ganz so klare, das Sekunda-Albumin ergebende Lösung erhalten. Auch durch Zumischung von Tanninlösung bei schwach saurer Reaktion kann man die Klärung bewirken und durch Filtereinrichtungen von den Trübungen befreien.

Vor der weiteren Verarbeitung wird die essigsaure Lösung mit Ammoniak auf ganz schwach alkalische Reaktion gebracht. Das nun sofort erfolgende Eindampfen geschieht in flachen Zinkkästen, Porzellan- oder Glastellern von glatter fehlerfreier Oberfläche, in Vakuumtrockenschränken oder auch bei 30—50° bei Atmosphärendruck in künstlich ventilierten Räumen. Eine Temperatursteigerung über 53° ist wegen der Gefahr des Unlöslichwerdens unter allen Umständen zu vermeiden. Die einzudampfende Schicht in den Schalen und Tellern darf nicht mehr als 1—1½ *cm* hoch sein, damit die Trocknung bei gewöhnlichem Druck in 1—2 Tagen beendet ist. Beim Stürzen der Gefäße blättert bereits die Hauptmenge des getrockneten Albumins als durchsichtige gelbliche, völlig wasserlösliche Lamellen ab. Will man besonders große Blätter und damit einen höheren Preis erzielen, so trocknet man nur so lange, bis abhebbare Gallerthäute entstehen, die auf Netzhorden zu Ende getrocknet werden können. Auch Vakuumtrommeltrockner und Zerstäubungstrockner werden für die Albuminfabrikation gebaut. Die Ausbeute beträgt etwa 1 *kg* noch wasserhaltiges Albumin aus 260 Eiern.

Eialbumin findet in der pharmazeutischen Industrie, ferner als Verdickungsmittel und zum Fixieren von hellen Farben im Zeugdruck (s. Druckerei, Bd. **III**, 770) Verwendung. Es wirkt einerseits als Schutzkolloid für die feine Verteilung an sich unlöslicher Farbstoffe und Pigmente, und durch Hitze- oder Säurekoagulation (S. 337, 356) bindet es andererseits die Farben wasserunlöslich auf der Faser. Für weniger zarte Nuancen gebraucht man für den gleichen Zweck das viel billigere Blutalbumin.

Der Eidotter besteht aus etwa 50% Wasser, 16% Protein, 32% Lipoiden, von denen 1/5 Lecithin ist, Kohlehydraten, 2% Salzen (hiervon, auf die gesamte Asche bezogen, 1,6% Eisenoxyd); die Reaktion ist sehr schwach sauer, $pH = 6{,}36$ (PENNINGTON, Journ. of Biol. Chem. **7**, 109 [1909]; J. KÖNIG, Chemie d. menschl. Nahrungs- u. Genußmittel, 4. Aufl., Bd. II).

Das technische Eigelb kommt, meist mit Kochsalz und Borsäure konserviert, in großen Mengen als halbflüssige oder pastenförmige Masse auf den Markt und dient besonders in der Lederindustrie für die Glacélederherstellung und als Emulgierungsmittel für Fettlicker, wobei man der kombinierten Wirkung von Proteinen mit Lecithin die Hauptrolle zuzuschreiben hat (WILSON, Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **22**, 559 [1927]), vor allem aber wohl dem Lecithin. Das technische Produkt enthält rund 28% Fettstoffe. Getrocknetes Vollei (Eiweiß und Eigelb; 1 Ei = 9 bis 12,5 *g* Trockenvollei), vorteilhaft nach dem KRAUSE- oder einem anderen Sprayverfahren hergestellt (s. Trockenapparate), spielt in der Lebensmittelindustrie eine große Rolle. Sein Gebrauchswert ist von der Regenerierbarkeit abhängig (SUDENDORF und PENNDORF, *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **47**, 40 [1924]). Das Haupteinfuhrland für Eigelb und Eigelbpräparate ist China.

Da die Eier nur im Frühjahr und Sommer reichlich zur Verfügung stehen, während die Verarbeitung meist durch das ganze Jahr erfolgt, müssen die Eier konserviert werden. Der Konservierung muß eine gründliche Reinigung — durch Wasser und Bürste — vorangehen. Die Konservierung im großen geschieht am besten durch Aufstapeln in Kühlräumen mit trockener, möglichst keimfreier Luft (BEUTEL, *Österr. Chemiker-Ztg.* **17**, 25 [1914]). Sind Kühlräume nicht vorhanden oder nicht zugänglich, so ist die Lagerung in Räumen mit trockener Luft und die Einbettung in hygroskopische, fäulnishemmende Materialien, wie Torfmull, Holzkohle, aber auch in Sand, dem auch Kalk oder Gips beigemengt ist, das einfachste Verfahren, das Hühnerei über eine gewisse Zeitspanne hinaus brauchbar zu erhalten. Am gebräuchlichsten jedoch ist das Einlegen in Kalkmilch und vor allem in Wasserglas.

Vor dem Einlegen ist die gereinigte Schale mit Vaseline einzureiben, wodurch eine unerwünschte Mineralisierung zum Teil vermieden wird. Auch Imprägnierungen mit löslichen Phosphaten oder Phosphorsäure, ferner das Überziehen mit einer dünnen Schutzschicht aus Zuckerarten, Tragantgummi, Wachs, Harz, Paraffin, Pech, Sulfitcelluloseablauge u. dgl., denen gegebenenfalls Konservierungsmittel, wie Borsäure oder Salicylsäure, zugefügt sein können, wurden vorgeschlagen. Man unterstützt die Konservierung, indem man vor dem Einbringen in die Kühlräume oder vor dem Einlegen in Flüssigkeiten die Luft innerhalb des Eies durch ein inertes Gas (N_2, CO_2) verdrängt (z. B. *F. P.* 619 375). Über Trocknung von Eiprodukten vgl. WINCKEL, *Chem. Ztg.* **49**, 229 [1925].

b) Blutalbumin und Blutverwertung. Die Rohstoffquelle ist der Schlachthof. Technisch verarbeitet wird fast ausschließlich Rinder- und Pferdeblut. Schweine-, Kälber-, Schafblut hingegen wird meistens in frischem Zustande zur Wurstfabrikation verwendet, zu der übrigens auch große Mengen Rinderblut gebraucht werden. Ungeheure Massen Blut sickern aber heute noch mit ihren wertvollen Inhaltsstoffen in den Boden oder werden in Flußläufe oder in das Meer abgelassen.

Ein Rind enthält etwa 4,7% seines Gewichtes Blut, ein Schlachtrind liefert demnach im beiläufigen Durchschnitt 18 *l*. Die Blutflüssigkeit des Rindes besteht zu etwa 81% aus Wasser und 19% aus Feststoffen. Diese setzen sich zusammen aus rund 10,3% Blutkörperchen (Hämoglobin, S. 359), 6,5% Serum-albumin und -globulin – sie bilden das technische Blutalbumin – und 0,5% Fibrinogen, das gleichfalls zu den Globulinen (S. 358) gehört. Der Rest der Festbestandteile ist Traubenzucker, Cholesterin, Lecithin, Fett, Aminosäuren, Salze. Ein Gehalt von Natriumbicarbonat puffert das Blut leicht alkalisch (*pH* 7,56 bei 18⁰). Das Pferdeblut enthält mehr, nämlich 25%, Festbestandteile und 75% Wasser; es ist vor allem hämoglobinreicher als Rinderblut und für die Herstellung von Trockenpräparaten für gewisse Zwecke besser geeignet als dieses.

Beim Austritt des Blutes aus den Adern wird das Fibrinogen durch ein proteolytisches, dem Trypsin sehr nahe stehendes Ferment, die Thrombase (Thrombin) (WALDSCHMIDT-LEITZ, *Naturwiss.* **1928**, 1027), in das in der Blutflüssigkeit unlösliche Fibrin verwandelt. Das Fibringerinnsel bewirkt das Verharschen von Wunden und das gelartige Erstarren, das Gerinnen des Blutes, indem das sich verfestigende Fibrin netzartig mit den sich zusammenschließenden Blutkörperchen die Blutmasse durchzieht. Für manche Zwecke, so speziell für die Wurstfabrikation, aber auch für die Herstellung von Trockenblut in Pulverform zwecks Verarbeitung auf gewisse Nährmittel und Kunststoffe, muß das Blut „gerührt", defibriniert, werden. Dies geschieht durch kräftiges Rühren des in verzinkte Eimer oder Holzeimer abgelassenen Blutes mit Holzstäben von Hand aus oder vielfach mit mechanischen Vorrichtungen. Das Fibringerinnsel koaguliert kautschukartig an den Stäben und wird durch Abgießen auf Metallsiebtrichtern oder durch Abnutschen und Waschen mit Wasser als kaum gefärbte Masse, auf den Schlachthöfen Blutadern genannt, gewonnen. Auch aus den in der Serumalbuminfabrikation (vgl. u.) abfallenden Blutkuchen läßt sich das Fibrin isolieren. Es ist heute ein geschätztes Produkt für die Herstellung von Nährmitteln und medizinischen Präparaten und für die Gewinnung des WITTE-Peptons (S. 365).

Um das noch Fibrinogen enthaltende Vollblut für Transportzwecke und spätere Trocknung ungerinnbar zu machen, setzt man dem Frischblut etwa 3% Kochsalz, auch Salpeter, ferner 2% Natriumfluorid, auch Oxalsäure, zu. Das dem Mundsekret der Blutegel entstammende Hirudin paralysiert schon in geringen Mengen die Thrombasewirkung. Es ist selber ein Proteinabkömmling (WALDSCHMIDT-LEITZ, l. c.). Das Präparat Novirudin der CHEMISCHEN FABRIK NORGINE, Aussig a. d. E., macht das Blut gleichfalls schwerer gerinnbar.

Für die Blut- (Serum-) Albumingewinnung fängt man das anfallende Schlachtblut in flachen, verzinkten Schalen auf, in denen es, ruhig stehengelassen, nach 2 bis $2^1/_2$ ʰ gelartig erstarrt ist, und nun möglichst erschütterungsfrei in die zweckmäßig in nächster Nähe der Schlachträume anzulegende Albuminfabrik gebracht wird. Man läßt vorsichtig das Gel in ein Gefäß mit Siebboden gleiten, das auf ein darauf passendes Sammelgefäß gestellt ist. Man schneidet die Gallerte mit einem Messer in schmale Streifen. Das sich elastisch zusammenziehende Fibringewebe preßt nun durch eine Art Synäresis das in das Sammelgefäß abtropfende Blutserum aus, ein Vorgang, der etwa nach 24 ʰ beendet ist. Es ist darauf zu achten, daß ein reines, nur gelblich gefärbtes Serum, das also möglichst wenig durch Blutfarbstoff verunreinigt ist, abgeht, was durch große Vorsicht bei sämtlichen Arbeiten, Verhinderung der Beschädigung der Blutkörperchen-Membranen, erreicht wird. In das Serum und die Sammelgefäße dennoch stets hineingelangender Blutfarbstoff sintert allmählich nach unten und sammelt sich vor allem auf dem nach unten gewölbten Boden der Gefäße an.

Die Abläuterung in verschieden gefärbte Sera geschieht einfach dadurch, daß man vom Spiegel der Flüssigkeit her durch ein beweglich in den Boden des Sammelgefäßes eingelassenes Abzapfrohr zunächst das oben befindliche Prima-Serum und,

das Rohr nach unten ziehend, so daß tiefer liegende Schichten ablaufen, Sekunda- und Tertia- u. s. w. Albuminserum abzapft. Ein sehr dunkles, reichlich hämoglobinhaltiges Serum, aus dem das Schwarzalbumin gewonnen wird, wird endlich durch Auslaugen des auf den Sieben verbleibenden Blutkuchens mit Wasser erhalten. Auch durch Zentrifugieren läßt sich eine Scheidung in verschieden gefärbte Sera bewirken. Dem Ziele, eine möglichst große Ausbeute an hellem Blutalbumin zu erhalten, dienen mechanische Serumabscheider, so der nach *D. R. P.* 400568 geschützte, von F. STEINITZER, ferner ein Serumscheider der A. G. A. HERING, Nürnberg. Die hellen Blutalbumine, die vielfach Eialbumin ersetzen können, stehen im Preise beträchtlich höher als die dunklen Sorten.

Für die Schönung verwendet man z. B. für 100 *kg* Serum 250 cm^3 Terpentinöl, ähnlich wie beim Eialbumin (S. 360) beschrieben. Das aufsteigende Öl entfernt Lipoide und wirkt wahrscheinlich auch durch Oxydation. Man erhält so nach dem Eindampfen reines, aber glanzloses Naturalbumin, das vorwiegend in der Nährmittel- und pharmazeutischen Industrie verlangt wird. Ein glänzendes, fast farbloses Patentalbumin wird durch Mischen von 1000 *l* Serum mit einer Lösung von 250 *g* Schwefelsäure und 4 *kg* Essigsäure (*spez. Gew.* 1,07) in 60 *l* Wasser, 36stündiges Klären, Neutralisieren mit Ammoniak und Eindampfen erhalten.

Nach den *D. R. P.* 137994 und 143042 wird Wasserstoffsuperoxyd, nach dem *E. P.* 10277 [1905] Hydrosulfit in organisch-saurer Lösung zur Entfärbung benutzt.

Für die Überführung des Serums in die Trockenform dickt man in Vakuumverdampfern oder in Zerstäubungsanlagen ein und trocknet, ähnlich wie beim Blutalbumin beschrieben, vor allem aber in Vakuumschrank-Trocknern oder Walzen-Vakuumtrocknern möglichst rasch und bei möglichst niedriger Temperatur, um Fäulnis und Unlöslichwerden zu verhindern. Man erhält auf letztere Weise das vielfach bevorzugte Blatt-(Lamellen-)albumin. Auch die pulverförmige Trocknung nach einem Sprayverfahren (z. B. dem der KRAUSE A. G.), das sich bei Vollblut besonders bewährt, ist empfehlenswert, wenngleich bei der Lagerung des feinen Pulvers die Gefahr schädlicher Einflüsse größer als bei der Lamellenform ist (S. 356).

Handelstechnisch unterscheidet man Hell-, Braun- und Schwarzalbumin, letzteres vielfach in Pulverform. Die Anwendungsgebiete für Hell- und Braunalbumin sind: Lebensmittelindustrie, Pharmazie, Lederindustrie (Lederfinishe und Lederappreturen), Kunstleder, Kunstblumen, photographische Papiere, Zeugdruck (vgl. Bd. **III**, 770), Buntpapiere, Klärung von Gerbstoffen und Wein.

Das hämoglobinreiche Schwarzalbumin liefert einen geschätzten wasserfesten Klebstoff für die Sperrholzindustrie, da es bei Verarbeitung in der Sperrholzpresse bei 90—100° wasserunlöslich koaguliert (S. 337, 358). Es dient ferner für die Fertigung von Kunstleder, Kunstmassen (Knöpfe, Messerschalen u. dgl.) und Appreturen.

Für die Verarbeitung auf Sperrholzleim wird das Albumin mit Wasser sorgfältig angerührt und mit einer Kalkmilch aus feinstem, carbonatfreiem Kalkhydrat allmählich unter Rühren versetzt. Man gebraucht beiläufig 1 Tl. trockenen Kalkhydrats auf 10 *Gew.-Tl.* Blutalbumin. 1 *kg* guten Albumins genügt für die Zubereitung einer Leimlösung für etwa 50 m^2 Holzfläche. Man verwendet einen Preßdruck von 15 - 18 *kg* pro 1 cm^2. Bei einer Temperatur von 90 - 100° genügt bei nicht zu dicken Furnierblättern eine Preßdauer von etwa 5' (H. STADLINGER, Kunstdünger und Leim 1928, 2; O. GERNGROSS und G. SÁNDOR, Sperrholz 1, 29 [1929]).

Die Blutalbuminpräparate haben eine ziemlich wechselnde Beschaffenheit. Die Gefahr des Unlöslichwerdens und damit Unbrauchbarwerdens durch Alterung, Hitze, Einfluß von Luft, Konservierungs- und Bleichmittel ist groß (vgl. S. 356). Blutalbumin soll wenigstens zu 95% wasserlöslich sein, was man durch Digerieren mit Wasser von 20—30° durch 15^h, Filtration durch ein Papierfilter und Wägung des unlöslichen Rückstandes feststellt. Für die Sperrholzfabrikation prüft man das Verhalten gegen Kalkhydrat und Wasser, mit denen ein gut streichbarer gleichmäßiger Leim entstehen muß.

Erwähnt sei endlich noch, daß der aus der Serumfabrikation verbleibende Blutkuchen, soweit er nicht auf Fibrin (S. 362) verarbeitet wird, seltener auch koaguliertes Frischblut, in Retortenöfen (Blutverkohlungsöfen) unter Luftabschluß in Blutkohle verwandelt wird.

2. Eiweißpräparate.

Eiweißpräparate werden entsprechend der besonderen, erst durch die modernere Ernährungsphysiologie voll gewürdigten Bedeutung der Proteine für die Lebensfunktionen (S. 334, 340) vielfach als Nährmittelpräparate verwendet. Man ist dabei bestrebt, einerseits alle lebenswichtigen Aminosäuren, also ein biologisch vollwertiges Eiweiß zuzuführen, andererseits den physiologischen Abbau im Organismus durch Laboratoriumsmaßnahmen vorzubereiten und zu erleichtern, um dem Kranken eine

bereits aufgeschlossene Nahrung zu übergeben. Eiweißpräparate dienen ferner als Träger von Heilstoffen, wozu sie ihre Verbindungsfähigkeit mit Säuren, Basen und Salzen (S. 354), ferner besonders ihr Vermögen, Komplexverbindungen mit den verschiedensten Metallkomponenten zu geben, hervorragend befähigt. Außerdem ist ihr Vermögen, als Schutzkolloide (S. 356) zu dienen, außerordentlich wertvoll, um dem Organismus an sich unlösliche Heilstoffe, die auch wieder Proteinverbindungen sein können, in reizloser, bekömmlicher Form zuzuführen. Dazu gesellt sich neuerdings der Gebrauch der Proteine durch Injektion als Heilstoffe an sich in der Proteinkörper- oder unspezifischen Serumtherapie (vgl. z. B. WOLFF-EISNER, Klinische Wochenschr. **1927**, 545), die in ihrem Wesen und Wert noch umstritten ist, aber doch schon seit Jahren ihren Platz behauptet und einen wesentlichen Einfluß auf das gesamte medizinische und biologische Denken der neueren Zeit ausgeübt hat. Endlich sind auch kosmetische Eiweißpräparate zu erwähnen.

a) Fleischeiweißpräparate. Das bekannteste Präparat ist der LIEBIGsche Fleischextrakt (zuerst von PROUST 1821 dargestellt). Zur Herstellung wird das zerkleinerte Fleisch mit Wasser versetzt und nicht über 94° erhitzt (*Ztschr. physiol. Chem.* **78**, 51 [1912]), um zu verhindern, daß Leimsubstanz mit in Lösung geht. Hierauf wird durch Separatoren und Klärgefäße von Fett und denaturiertem Eiweiß befreit, filtriert und im Vakuum eingedampft (Wassergehalt etwa 18%).

Charakteristisch ist der Gehalt an Kreatin und Kreatinin, der die Abstammung aus Fleisch bzw. tierischen Organen beweist, und anderer „Extraktivstoffe" (darunter Purinbasen). Der Nährwert ist schon der geringen Menge halber, die zum Genuß gelangt, gering; die Hauptbedeutung des Extrakts liegt in seiner anregenden Wirkung auf den Appetit. Es sind auch andere Fleischextrakte, Fleischpeptone, auch Fleischsolutionen (engl. Meat juice) dargestellt worden, worunter man nach J. KÖNIG (Chemie d. menschl. Nahrungs- u. Genußmittel, 4. Aufl., Bd. **III**, 2. Tl., S. 122) den eingedickten, albumin-, leim- und fettfreien Wasserauszug des Fleisches versteht. Fleischsäfte enthalten dagegen noch die gerinnbaren Proteine.

In der Regel sind die Präparate arm an nativem Eiweiß und mehr dem Fleischextrakt ähnlich (Fluit meat). Hierher gehört auch Bovril (H. GÖTZE G. M. B. H., Berlin), eine trübe, dicke Flüssigkeit, der Fleischmehl, Gewürze und Kochsalz zugesetzt sind.

Aus Fischfleisch wird Riba (RIBAWERKE G. M. B. H., Berlin) hergestellt. Die ausgenommenen und geschuppten Fische werden mit Wasser gereinigt, zerkleinert und darauf unter Druck mit überhitztem Wasserdampf aufgeschlossen, so daß das Eiweiß in lösliche Form (Albumosen) übergeht. Hierauf beseitigt man Fischgeruch und -geschmack, trennt vom unlöslichen Rückstande und verdampft die Brühe im Vakuum. Es resultiert ein lockeres, helles Pulver von etwas lehmigem, leicht bitterem Geschmack.

Die *D. R. P.* 145 024, 159 082 und 320 290 beziehen sich auf die Herstellung von Nährpräparaten aus Muscheln.

Weiter aufgeschlossen ist die Somatose (*I. G.*), nach ROSENTHALER durch Behandlung von Fleischeiweiß mittels 2—4%iger Lösung von Oxal- oder Weinsäure bei 90—105° und Entfernung der Säuren als Kalksalze gewonnen (*D. R. P.* 108 880). Auch bei Präparaten dieser Art ist die Gegenwart von Leimabbauprodukten möglichst auszuschließen, da sie auf Geschmack bzw. Geruch und Konsistenz unangenehm einwirken. Ebenso werden Fette und Fettsäuren entfernt. Die Extraktivstoffe des Fleisches (Aufbauprodukte der Aminosäuren und Purinstoffe) haben zwar eine appetitreizende Wirkung, können aber, wie zu tief stehende Spaltprodukte des Proteins überhaupt, ungünstig und reizend auf den Verdauungsapparat einwirken. Dies gilt auch weitgehend von den sog. Peptonen. Dazu kommt noch, daß diese Peptide mit geringem Molekulargewicht bitteren Geschmack besitzen (S. 344). Aus diesem Grunde werden die Präparate meist zu anderen Nahrungsmitteln hinzugefügt, oder es werden ihnen Aromatica beigegeben, wie bereits bei den Fleischsäften erwähnt. Somatose wird als gelbes, ziemlich geschmack- und geruchloses, leicht wasserlösliches Pulver, sowie in flüssiger Form, u. zw. schwach „süß" mit mildem Aroma oder „herb", d. i. mit Geschmack nach Suppengewürz, in den Handel gebracht. Das Präparat besteht zu etwa 78% aus Albumosen, u. zw. zu gleichen Teilen Deutero- und Heteroalbumosen (S. 350, 351), und 3% Pepton.

Nach *D. R. P.* 315 365 wird ein Fleischextrakt durch Aufschluß in einer CO_2-Atmosphäre hergestellt. Der CO_2-Druck übersteigt den Dampfdruck der Flüssigkeit und soll hierdurch die Zersetzung der Eiweißabbauprodukte verhindern.

Im Gegensatz zu den genannten sind andere Präparate unlöslich.

Am bekanntesten ist von Erzeugnissen dieser Art wohl Tropon (TROPONWERKE, Köln). Das Produkt besteht aber nur zu $^1/_3$ aus animalischem und zu $^2/_3$ aus Pflanzeneiweiß, vermutlich entbittertem und gereinigtem Lupinenprotein. Nach *D. R. P.* 93042 und 103 538 befreit man animalisches Eiweiß (Fleischmehl, Abfallprodukte) von unangenehmen und gesundheitsschädlichen Stoffen durch Behandlung mit Oxydationsmitteln (Wasserstoffsuperoxyd, Chloraten u. s. w.) oder reduzierend wirkenden Verbindungen (phosphoriger Säure). Die Entfernung der leimgebenden Stoffe soll durch Behandlung mit sehr verdünnter Salzsäure, des Fettes und der Fettsäuren mit geeigneten Lösungsmitteln geschehen. Die Herstellung von Tropon bietet noch besonderes Interesse, weil es den ersten Versuch zur Gewinnung billiger *konz.* Eiweißnahrung darstellt.

Von Patenten, deren Inhalt hier ein Interesse besitzt, seien noch die folgenden angeführt. *D. R. P.* 107 873 und 109 612 erzielen die Überführung von frischer und getrockneter Fleischfaser oder anderen Proteinen in Albumosen durch Calciumbisulfit oder andere saure schwefligsaure Salze oder durch die Säure selber. Nach *D. R. P.* 121 317 entzieht man gedämpftem Fischfleisch nach dem Trocknen und Mahlen Fett-, Leim- und Mineralstoffe durch Auskochen mit Citronen- oder Salzsäure enthaltendem Alkohol. Eiweiß aus eiweißhaltigem Material stellt man dar, indem man Leim, die leimgebende Substanz, Fett und sonstige Verunreinigungen durch Erhitzen mit verdünnten anorganischen oder organischen Säuren in Lösung bringt (*D. R. P.* 144 283), u. zw. wird ev. das Material durch Behandlung mit Alkali vorbehandelt. Das *D. R. P.* 123 927 schützt ein Verfahren zur Darstellung von Albumose, dadurch gekennzeichnet, daß man eiweißhaltiges Material von Leim und Leim gebenden Stoffen möglichst befreit und dann erst der Albumosierung unterwirft.

Abgesehen von den Arten der Aufschließung kommen also bei den hier besprochenen Ausgangsmaterialien wesentlich Entfettung, Entleimung und Desodorierung in Betracht.

b) Bluteiweißpräparate. Das Hämoglobin stellt eine besonders vollwertige und leicht verdauliche Eiweißnahrung (S. 351) dar und ist schon deshalb als Ausgangsstoff für Nährpräparate gut geeignet. Sie sind bei den Eisenpräparaten (Bd. **IV**, S. 322, 368) besprochen, da sie auch wesentlich wegen des Eisengehalts angewendet werden. Erwähnt sei jedoch hier das WITTE-Pepton, das aus dem Blut-Fibrin (S. 358 und 362) durch Pepsinverdauung gewonnen wird und unter anderm als Nährboden, Nährbouillon in der Bakteriologie dient (*Ztschr. physiol. Chem.* **35**, 179 [1902]).

c) Eiereiweißpräparate. Bekannt ist der Nährstoff Heyden (*Heyden*), ein leichtes, gelbliches, nicht völlig geruch- und geschmackloses Produkt.

Das Eiweiß ist darin relativ noch nicht weit abgebaut. Dem entsprechen auch die Löslichkeitsverhältnisse; mit wenig kaltem Wasser läßt es sich nur zu einem Brei verrühren, erst weiterer Wasserzusatz und einige Minuten langes Kochen führen zur Auflösung. Das *D. R. P.* 147 184 betrifft die Behandlung von Eidotter mit Aceton zur Gewinnung von lecithinreichen Eiweißpräparaten.

Im allgemeinen bildet Eiereiweiß kein sehr beliebtes Ausgangsmaterial für Nährpräparate, zum Teil wohl wegen seiner Kostspieligkeit, zum Teil wegen seiner nicht ganz angenehmen chemischen Eigenschaften, die sich schon beim Genuß von Eiern bei empfindlichen Personen zeigen (leichte Abspaltbarkeit von *S* bei im allgemeinen schwerer Aufschließbarkeit).

Ein medizinisches Präparat gegen Keuchhusten ist Ferina, bestehend aus Eialbumin, Essig und Glycerin.

d) Milcheiweißpräparate. Zum allergrößten Teil dient das Milchcasein als Ausgangsmaterial, das sich noch mehr als das Hämoglobin durch seine „komplette" und leicht verdauliche Zusammensetzung und außerdem durch Phosphorgehalt, durch leichte Zugänglichkeit und Reinigung, Haltbarkeit, Fehlen von Extraktstoffen empfiehlt. So ist die Anzahl der hier zu nennenden Produkte sehr erheblich. Die nicht abgebauten Präparate zeigen eine beim Einbringen in Flüssigkeit oft störende Klümpchenbildung. Das Milch-(Lact-)albumin (S. 360) wird nur selten verwendet.

Bei der Herstellung des Plasmons (*D. R. P.* 100 977 und 89142; PLASMONWERKE, E. MENKE, Neubrandenburg) wird das Casein aus der pasteurisierten Magermilch durch Zusatz des erforderlichen Quantums Essigsäure (pro 100 *l* $2^1/_2$ *l* 50%iger Essigsäure) ausgefällt. Der erhaltene Eiweißstoff wird auf 50% Wassergehalt abgepreßt und hierauf in einer Knetmaschine etwa $1^1/_2{}^h$ mit einer zur Löslichmachung des Caseins eben ausreichenden Menge von Natriumbicarbonat bei Zimmertemperatur, ev. unter CO_2-Zuleitung, verarbeitet. Die fast trockene, feinpulverige Masse wird auf flachen Hürden ausgebreitet und bei 30–40° völlig getrocknet, worauf Mahlung auf Walzenstühlen und dann mit Mahlgängen erfolgt. Die Verwendung des Bicarbonats bietet den Vorteil, daß durch die während des

Knetprozesses entwickelte freie Kohlensäure, welche in der zähen, glasig gequollenen Masse festgehalten wird, die Reaktion zwischen Alkali und Casein verlangsamt und dadurch die Zersetzung des letzteren durch einen an einzelnen Stellen zeitweilig vorhandenen Überschuß von Alkali verhindert wird. Es wird somit ein gleichmäßiges Produkt gewonnen (aus 1 *l* Magermilch etwa 30 *g* Plasmon), das nach einigen Reinigungsprozessen etwa 76% Eiweiß, 2½% Milchzucker, 1% Fett und 7–8% Asche enthält. Plasmon ist also wesentlich Casein-Natrium mit geringen Mengen von anderen Milchbestandteilen; es ist in heißem Wasser leicht löslich, besitzt keinen Geruch, kaum Geschmack, reizt den Darm nicht.

Ein dem Plasmon ähnliches Präparat ist das Larosan (CHEMISCHE WERKE A. G., Grenzach). Bei der Herstellung des Sanatogens (H. BAUER & Co., Berlin) dient als löslich machende Komponente glycerinphosphorsaures Natrium, ein Spaltprodukt des Lecithins (*D. R. P.* 98177). Es wird nach Maßgabe seiner Löslichkeit mit Casein vereinigt, ev. bei Gegenwart von Alkohol, Äther u. s. w. (*D. R. P.* 99092). Protos ist (nach STOCKHOLMER APOTHEKER-VEREIN) ein Ersatz für Sanatogen, bestehend aus 90 Tl. Casein-Natrium, 50 Tl. glycerinphosphorsaurem Natrium, 5 Tl. Natriumbicarbonat und 5 Tl. Natriumchlorid. Dryco (DRY MILK COMPANY, New York) ist ein Milchpulver mit 32% Eiweißgehalt. Im *D. R. P.* 99093 wird die Anwendung von vegetabilischem „Casein" (wesentlich Pflanzenglobulinen), im *D. R. P.* 99094 von Albuminen, im *D. R. P.* 152 380 von fettsäuresubstituierten Glycerinphosphorsäuren, im *D. R. P.* 152 450 von mannit-, dulcit-, sorbitphosphorsauren Salzen geschützt. Das in den Handel gelangende Produkt enthält 95% Casein und 5% glycerinphosphorsaures Natrium, ist ein trockenes, weißes, geruchloses Pulver, quillt in kaltem und löst sich milchig in heißem Wasser (s. auch *D. R. P.* 223 876). Protylin (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., Basel, CHEMISCHE WERKE GRENZACH, Grenzach) soll ein Paranuclein sein; es ist demgemäß unlöslich in schwachen Säuren, kaum löslich in Wasser, dagegen löslich in Alkali.

Weitere Bemühungen zur Verwertung der Milcheiweißstoffe gehen aus den folgenden Patenten hervor. So betrifft *D. R. P.* 229 183 ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Eiweißpräparate aus Casein mittels der Dinatriumsalze der Guajacol-4- und -5-sulfosäure. (Hierbei ist das Casein zugleich „Träger" dieser pharmazeutisch wirksamen Substanz.) Vgl. auch die im *D. R. P.* 231 589 vorgeschlagene Abänderung des Verfahrens. Nach *D. R. P.* 115 958 erzielt man Lösung des noch feuchten Milchcaseins durch Verreiben mit Trinatriumcitrat ev. unter Beigabe von Natriumbicarbonat oder Trinatriumphosphat. Abbau durch lösliche Fermente (Trypsin, Papayotin u. s. w.) bezweckt das *D. R. P.* 92246, durch Kefirpilze das *D. R. P.* 116 387. Im *D. R. P.* 103 156 wird ein Verfahren zur Gewinnung eines aus Albumin und Casein bestehenden Produkts für Backzwecke beschrieben. Man erhitzt Milch behufs Gerinnung ihres Albumins, setzt ev. Mehl od. dgl. hinzu, fällt dann (*D. R. P.* 98322) das Casein aus und bringt die Masse durch mechanische Bearbeitung in einen rahmartigen Zustand. Das *D. R. P.* 166 849 kennzeichnet ein Verfahren dadurch, daß man der Magermilch entweder kurz vor oder nach Labzusatz, u. zw. nach erfolgter Gewinnung des Caseins, flüssiges Eigelb zusetzt.

Ein fleischextraktähnliches Produkt gewinnt man nach *D. R. P.* 361 738. Die eingetrocknete, von Milchzucker befreite Milch wird einer Hydrolyse unterworfen.

Eine rein wasserlösliche, neutrale, salzartige Verbindung von Natriumhydroxyd und Lactalbumin (*D. R. P.* 210 130) erhält man, wenn man letzteres, frisch gefällt und noch feucht, in einer bestimmten Menge Natronlauge löst – 1 *kg* trockenes Lactalbumin entspricht ungefähr 26 *g* Natriumhydroxyd – und die Flüssigkeit bei mäßiger Wärme trocknet. Man kann auch alkoholische Natronlauge anwenden (*D. R. P.* 215 690), ferner auch entsprechende Calcium- und Magnesiumsalze in analoger Weise gewinnen (*D. R. P.* 216 581; Albulactin) (J. A. WÜLFING, Berlin).

Nach dem *D. R. P.* 312 602 gewinnt man ein Präparat aus Molkenprotein und Tannin, mit 40% Tanningehalt.

Biocitin (*D. R. P.* 223 593), Bioson (s. Bd. **II**, 394 sowie *D. R. P.* 171 371).

Für die Proteinkörpertherapie dienen die Präparate Albusol (DEGLMAYER, München), Caseosan (Bd. **III**, 115) und Caseoterpol (*Heyden*), Aolan (Bd. **I**, 551), Protasin (aus Milchprotein, TROPONWERKE, Köln), Novoprotein (Grenzach) und Xifalmilch (SÄCHS. SERUMWERK, Dresden). Auch defibriniertes Eigenblut wurde angewendet (SPIELHOFF, Klinische Wochenschrift **1922**, 2298). Vgl. S. 364.

e) Eiweißpräparate aus Leimsubstanzen. Obwohl Kollagen und Glutin wegen des Mangels an Tyrosin und Tryptophan „unkomplettes" Eiweiß (vgl. S. 340, 341) sind, werden sie als Ausgangsstoff für Nährmittelpräparate vorgeschlagen. Von anerkanntem Wert ist die Schutzkolloidwirkung der Gelatine im Verdauungstractus, welche eine feinere Verteilung und Verdaulichkeit der zunächst ungelöst ausgeschiedenen Nährstoffe, wie des Caseins der Milch, im Magen bewirkt.

Das *D. R. P.* 106 236 bezieht sich auf ein Verfahren zur Gewinnung von Nährstoffen aus den Knochen und Sehnen von Tieren. Die zu einem feinen Teig gemahlenen und mit Wasser angerührten Knochen und Sehnen werden zunächst behufs der Gewinnung der gerinnbaren Nähr- (eiweißartigen) Stoffe einer 50° nicht überschreitenden Temperatur unterworfen. Der hierbei nach Extraktion der gerinnbaren Stoffe verbliebene Rückstand wird behufs Gewinnung weiterer Nährstoffe (lösliche phosphorsaure und andere Salze) wiederholt bei einer höheren Temperatur als bei 100° extrahiert. Das *D. R. P.* 121 997 schützt ein Verfahren zur Überführung von Leim in ein leicht lösliches, wenig klebendes und nicht gelatinierendes Nährpräparat. Der Leim wird in wässeriger Lösung unter Zusatz geringer Mengen Säuren oder Alkalien bei Temperaturen unter 100° mehrere Stunden erwärmt; die Lösungen werden sodann neutralisiert und nach Befreiung von den entstandenen Salzen zur Trockne eingedampft.

f) Pflanzeneiweißpräparate. Das Material ist aus Samen und Nebenprodukten leicht zugänglich. Die Gewinnung ist mechanischer Art, hauptsächlich Entfernung der Fruchtschalen und Abtrennung von Stärken (Kleber), oder chemisch, Lösen in Alkali und Fällen mit Säure (Sojaprotein). Einige der Produkte haben Bedeutung für Diabetiker.

Bereits bei Tropon wurde auf die Zumischung von Lupinenprotein hingewiesen. Auch hier können bei der Reinigung Oxydationsmittel angewendet werden. Man versetzt z. B. (*D. R. P.* 244 100) das gegebenenfalls neutral gemachte eiweißhaltige Material ohne Vorbehandlung in der Kälte mit neutralem Wasserstoffsuperoxyd und erhält während des ganzen Verlaufs der Reaktion den neutralen Zustand der Masse durch gelegentliche Zugabe eines Neutralisationsmittels aufrecht. Die am meisten angewendeten Präparate werden aus Weizenkleber hergestellt, der in dünner Schicht rasch getrocknet ist; Säurung ist zu vermeiden. Hierher gehören z. B. Aleuronat (R. HUNDHAUSEN, Nährmittelfabrik, Hamm), Glidin (CHEM. FABRIK V. KLOPFER, Dresden-Leubnitz) und Roborat (NIEMÖLLER & BISCHMANN, Gütersloh). Aleuronat bildet ein graugelbes, in Wasser unlösliches, ziemlich geschmackloses Pulver mit 84% Eiweißgehalt und wird dem Gebäck für Diabetiker zu etwa 15% zugesetzt. Glidin ist gelblich weiß, quillt in Wasser leicht auf, enthält 81% verdauliches Protein (*D. R. P.* 200 774). Roborat bildet ein weißes, geschmackloses, unlösliches Pulver mit 97% Eiweiß. Bei dauerndem Gebrauch der genannten Präparate tritt häufig Abneigung ein; den Darm reizen sie nicht. Das *D. R. P.* 435 823 schützt die Herstellung eines Nährpräparates aus dem Lecithin und den Phosphatiden der Sojabohnen. Kleber verarbeitet man (*D. R. P.* 119 144), indem man ihn in dünnen Schichten im Autoklaven unter Dampfdruck erhitzt, hierauf den Dampf abläßt und die ev. durch Waschen mit Wasser von noch beigemengter Stärke befreite Masse in bekannter Weise trocknet und mahlt; das Verfahren ist auch auf ein Gemisch von Kleber mit anderen Eiweißstoffen anwendbar. Um möglichst sämtliche Nährstoffe der Getreide-, Hülsen- und anderer Samenfrüchte der Verdauung zugänglich zu machen, kann nach dem *D. R. P.* 205 374 ein Verfahren dienen, nach welchem die Nährstoffe von den sie einschließenden Zellmembranen befreit werden; man setzt das Material einer energischen, mechanischen, ev. gleichzeitig zerkleinernden Bearbeitung unter Wasser aus, dem chemische, das Austreten der Eiweißstoffe befördernde Hilfsmittel zugesetzt sind; oder man zerkleinert nach Einwirkung von Temperaturunterschieden, z. B. Zerfrieren, oder endlich man zerreibt in trockenem Zustande unter Zuhilfenahme harter, die Zerkleinerung begünstigender Körper (Finalmehl).

Von anderen Patenten betrifft das *D. R. P.* 121 439 die Gewinnung von Eiweißstoffen aus den Rückständen der Ölfabrikation, ebenso das *D. R. P.* 148 410. Ähnlich sollen auch andere Abfälle ausgenutzt werden (H. PEARSON & CO., Hamburg). Nach *D. R. P.* 448 948 gewinnt man ein eiweißhaltiges Produkt aus dem Milchsaft von Ficusarten.

g) Hefeeiweißpräparate. Das billig zu produzierende Hefeeiweiß legt eine Verwendung für Nährpräparate nahe. Die zu überwindenden Schwierigkeiten sind der Bittergeschmack und die allzugroße Menge an Nucleinsäure bzw. ihren Spaltprodukten.

Als Beispiele für Absichten und Arbeitswege mögen folgende Angaben dienen. Nährextrakte aus Hefe erhält man, wenn man (*D. R. P.* 89819) sie wäscht und nach Entfernung des Wassers einer 58° nicht überschreitenden Temperatur unterwirft; diese soll zur Tötung der Hefezellen genügen, aber nicht hoch genug sein, um die in ihnen enthaltenen Eiweißstoffe zu koagulieren. Dann wird das Produkt durch Ablassen oder Filtrieren entwässert und die Flüssigkeit konzentriert. Denselben Zweck erreicht man (*D. R. P.* 130 362), wenn man die Hefe allmählich in Wasser von geeigneter Temperatur einträgt u. s. w. (s. auch *D. R. P.* 113 181, 137 643, 137 995). Das *D. R. P.* 120 346 betrifft ein Verfahren, die Hefe der Einwirkung von 5–100% Kochsalz unter Vermeidung der Selbstgärung auszusetzen, das so gewonnene Produkt zu erhitzen und von den dabei ungelöst bleibenden Stoffen zu trennen. Nach dem *D. R. P.* 122 168 wird diese Hefe wieder mittels Chemikalien verflüssigt und zu dem in Gärung befindlichen Gemenge von Zeit zu Zeit neue Hefe zugesetzt. Das *D. R. P.* 124 985 schützt ein Verfahren zur Gewinnung von Albumosen, Peptonen und anderen stickstoffhaltigen Körpern aus Hefe. Sie wird bei 45–50° mit einer 0,2–0,5%igen wässerigen Weinsäurelösung behandelt. Nach dem *D. R. P.* 121 579 dient verdünnte Essigsäure zum Auswaschen der Hefe. Zum Entbittern von Hefeextrakt werden nach *D. R. P.* 157 626 Oxydationsmittel bzw. Wasserstoffsuperoxyd angewendet, während nach *D. R. P.* 248 561 eine sukzessive Behandlung der Bierhefe mit Säuren, Alkalien und wieder Säuren zur Entfernung der Bitterstoffe genügt. Hefe mit Röstaroma kann nach dem *D. R. P.* 244 285 dargestellt werden. Das *D. R. P.* 248 886 schützt die Gewinnung jodeisenhaltiger Hefe. Weitere Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich ohne weiteres. *D. R. P.* 324 747 schützt Präparate, die eine Verbindung von Hefeeiweiß mit antiseptisch wirkenden basischen Farbstoffen (z. B. Methylviolett) darstellen. Die Präparate sollen als Heilmittel und Nährstoff wirksam sein.

h) Proteine als Träger anderer Stoffe. Auf das Wesen und die Vorteile der Verbindung der Proteinstoffe mit therapeutisch wirksamen Komponenten, wobei der an sich vorwiegend als indifferent angesehene Eiweißkörper gleichsam als Vehikel für die Heranbringung des Heilstoffes an die zu treffende Stelle dient, ist bereits einleitend (S. 364) hingewiesen worden (vgl. auch G. COHN, *Pharmaz. Zentralhalle* **54**, 897, 935, 957, 983, 1011, 1042, 1071 [1913]).

Eisenpräparate (vgl. auch Bd. **IV**, 322, 365). Die Medizin verwendet sowohl Eisen in ionisierter wie in nichtionisierter Form; in der ersten soll es resorbiert werden

und zur Synthese des Hämoglobins dienen, in der zweiten mehr anregend auf die Bildung von neuem Hämoglobin wirken. Um es in der zweiten Art zu verabreichen, bedient man sich sehr häufig der Eiweißverbindungen als Eisenträger, u. zw. besonders gern des leicht zugänglichen Hämoglobins, das, wie S. 359 angegeben, Eisen in organischer Bindung enthält. Die Zahl der hierhergehörigen Präparate ist außerordentlich groß.

Bei einigen Präparaten wird der unveränderte Blutfarbstoff direkt oder als Ausgangsmaterial verwendet. Zur Herstellung von HOMMELS Hämatogen (A. G. HOMMELS HAEMATOGEN, Zürich) wird frisches, defibriniertes Rinderblut mit Glycerin 20–24h im Vakuum bis auf 60° oder ganz nahe an 60° erhitzt und dann sorgfältig abgefüllt, doch kann man das Erwärmen auch völlig vermeiden (*D. R. P.* 178 902, 196 281). Das fertige Präparat enthält rund 28% Glycerin und 20% Hämoglobin nebst geringen Geschmackzusätzen. Das *D. R. P.* 167 081 schützt ein Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, gutschmeckenden Hämoglobinpräparats von der Farbe des arteriellen Blutes; man behandelt defibriniertes Blut mit Äther, entfernt die oberen der entstehenden Schichten und verjagt dann den gelösten Äther durch einen sterilisierten Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur. Hämol (*Merck*, *D. R. P.* 70841) wird aus Hämoglobin durch Reduktion mit Zinkstaub oder Eisen gewonnen. Das Produkt wird mittels Ammoniumcarbonats gelöst und mit verdünnter Salzsäure wieder gefällt. Man wäscht mit Chlorammoniumlösung und trocknet. Nichthygroskopische, in Wasser unlösliche Blutalbuminpräparate mit hohem Gehalt an leicht resorbierbarem Eisen gewinnt man aus defibriniertem tierischen Blut durch Einwirkung anorganischer Calciumverbindungen, wie Calciumcarbonat, Calciumoxyd, Calciumhydroxyd und Dicalciumphosphat (*D. R. P.* 124 680), oder auch organischer Calciumsalze bei Anwesenheit von Calciumhydroxyd (*D. R. P.* 164 323). Auch Fersan (CHEMOSAN-PEZOLD-UNION, Wien, *D. R. P.* 112 933) wird aus Blutfarbstofflösung bereitet. Man versetzt diese mit dem gleichen *Vol.* 10%iger Mineralsäure oder mit einer entsprechenden Menge *konz.* organischer Säurelösung, wäscht den Niederschlag mit Alkohol und trocknet ihn bei 60–70° im Vakuum über Natronkalk. Weitere Präparate aus Bluteiweiß sind Hämatinalbumin (Apotheker BENSON, Kopenhagen, *D. R. P.* 84551), Hämogallol (*Merck*, durch Pyrogallolbehandlung gewonnen); Nährsaft Knoll (*Knoll*) wird ebenfalls aus frischem Blut hergestellt und enthält alle Bestandteile des Blutes in leicht verdaulicher Form. Bei anderen Präparaten wird Eisen erst an Eiweiß gebunden. Ein solches Produkt war z. B. das Carniferrin (*D. R. P.* 77136, s. auch *D. R. P.* 83041), zu dessen Herstellung englischer Fleischextrakt dient. Man kocht die Barytlösung desselben mit Eisenchlorid. Der Niederschlag enthält bis 35% Eisen und 1% Phosphor. Er bildet ein braunes, geruchloses Pulver. Zur Gewinnung von Ferratin (*Boehringer*) werden nach den *D. R. P.* 72168 und 74533 100 Tl. Eiereiweiß in 200 Tl. kaltem Wasser gelöst und mit 25 Tl. weinsaurem Eisen versetzt, das man unter Neutralisation mit 10%iger Natronlauge in 250 Tl. Wasser gelöst hat, dann mit 100 Tl. 10%iger neutraler Natriumtartratlösung und 38 Tl. 10%iger Natronlange behandelt. Man erwärmt $2^1/_2$–4h auf 90°, säuert mit 25%iger Weinsäurelösung an, gibt 25%iges Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu, erhitzt 48h auf 90° und fällt schließlich das Eisenalbuminat mit 25%iger Weinsäurelösung aus. Zur Reinigung wird es nochmals mit verdünntem Ammoniak unter Zusatz von Ammoniumtartrat gelöst, 48h auf 90° erhitzt und wieder mit Weinsäure ausgefällt. Die Trennung von unverändertem Albumin und anderen Zwischenkörpern geschieht dadurch, daß man vor der erstmaligen Ausfällung des Eisenalbuminats die heiße Lösung ganz schwach ansäuert. Blutan (CHEM. FABRIK HELFENBERG A. G., Helfenberg) wird erhalten, indem die alkoholfreie Lösung von Eisenpeptonat oder Eisenmanganpeptonat mit Kohlensäure imprägniert wird; in der Kälte und durch Lagern entsteht eine lose Verbindung mit Kohlensäure. Bei der Fabrikation wird ein Teil des Peptonats durch Acidalbumin ersetzt. Siehe ferner für die Herstellung von Eisenalbuminat *D. R. P.* 119 249. Nach *D. R. P.* 100 874 bildet sich Eisencasein, wenn Casein in verdünntem Alkohol suspendiert und mit *konz.* wässeriger oder alkoholischer Eisenchloridlösung erhitzt wird. Ein Verfahren zur Darstellung eines Ferrosalzes der Glutaminsäure schützen die *D. R. P.* 266 522 und 264 390.

Von den genannten Präparaten wird eine Reihe mit anderen Stoffen in Bindung gebracht, so Arsenferratin (Bd. I, 602) Jodferratin (*Boehringer*). Hämol wird mit Arsen, Brom, Jod, Jodquecksilber, Kupfer und Zink vereinigt; auch Mangan wird Eisenpräparaten einverleibt, wie beim Liquor ferri-mangani saccharati. Auf die Darstellung solcher Präparate bezieht sich das Folgende.

Zur Herstellung eines lecithinreichen, eisenhaltigen Eiweißpräparats extrahiert man den Dotter von Vogeleiern mit kaltem Aceton (*D. R. P.* 147 184). Eiweißhaltige, leicht resorbierbare Eisensalze der in Pflanzen enthaltenen assimilierbaren Phosphorverbindung (Inositphosphorsäure) gewinnt man (*D. R. P.* 254 489), wenn man auf diese oder ihre Alkali- oder Erdalkalisalze in Gegenwart von Eiweißstoffen Eisensalze derart einwirken läßt, daß gleichzeitig das Eiweiß mitgefällt wird. Arsen-, eisen- und phosphorhaltige Verbindungen des Caseins werden im *D. R. P.* 192 473 beschrieben. Siehe ferner *D. R. P.* 173 013, 218 910, 98387 und 101 463, 166 361 (Rhodaneisenpeptonat). Insbesondere wird gerne mit Phosphorsäure und den sie enthaltenden Nucleinsäuren und Paranuclein gekoppelt. So beziehen sich auf Phosphorsäuren noch die *D. R. P.* 194 940 (Triferrin), ferner 237 713 und 241 560; *D. R. P.* 194 940 betrifft Pyrophosphorsäure, 195 120 (s. auch 173 013) außerdem Glycerinphosphorsäure. Ein Verfahren zur Darstellung von Nucleineisenverbindungen (*D. R. P.* 243 583) besteht darin, daß man entweder Nucleinsäuren tierischer oder pflanzlicher Herkunft auf Eiseneiweißverbindungen oder tierisches oder pflanzliches Eiweiß, deren Derivate oder Abbauprodukte auf nucleinsaures Eisen oder lösliche Eisensalze auf ein Gemisch von Eiweißstoffen und Nucleinsäuren bzw. die aus diesen erhältlichen Verbindungen einwirken läßt. Ferrinol (PARKE, DAVIS & Co., London, Detroit) ist das Eisensalz der Nucleinsäure. Ein Verfahren zur Darstellung von jodparanucleinsaurem Eisen (*D. R. P.* 258 297) besteht darin, daß man bei neutraler Reaktion entweder wässerige

Lösungen von Paranucleinsäure mit Lösungen von Eisensalzen und Lösungen von Jod oder wässerige Lösungen von Jodparanucleinsäure mit Lösungen von Eisensalzen oder paranucleinsaures Eisen mit Jodlösungen behandelt. Ebenfalls auf Paranuclein bezieht sich das *D. R. P.* 114 273. Nach dem *D. R. P.* 192 473 kann arsennucleinsaures Eisen erhalten werden. Mit Triferrin zusammen heißt es Arsentriferrol (GEHE A.-G., Dresden; s. Bd. I, 602). Auch Hefe nimmt Eisen auf (*D. R. P.* 120 580); in dem Produkt ist Nucleinsäure enthalten. Ein ähnliches Präparat liefert auch das *D. R. P.* 194 950.

Hämotopon (NÄHRMITTELWERKE DR. A. WOLFF, Bielefeld) ist ein krystallinisches Hämoglobin-Malzpräparat. Hämoprotopon (CHEM. INSTITUT, Berlin) ein Lecithin-Blutpräparat.

Andere chemische Verbindungen mit Eiweiß. Weiterhin seien Verbindungen anderer Elemente und Verbindungen mit Proteinen und ihren Abbauprodukten zusammengestellt (vgl. S. 353).

Halogeneiweiß wird erhalten, indem man die wässerige Halogenlösung unter Neutralisation mit Natronlauge langsam zusetzt. So werden nach den *D. R. P.* 118 606 und 118 746 (s. ferner *D. R. P.* 104 103, 116 881 und 129 299) Produkte hergestellt, die als Halogenalbacide im Handel waren. Andere Präparate sind: Bromnuclein (*D. R. P.* 328 103), Bromvitellin (*D. R. P.* 330 256) – auch nach *D. R. P.* 407 486 werden jod- und bromhaltige Eiweißverbindungen gewonnen. Jodoformogen wurde nach *D. R. P.* 95580, Jodolen nach *D. R. P.* 108 904 dargestellt. Reaktionsprodukte von Halogenwasserstoffsäuren betreffen die *D. R. P.* 54587, 65529, 90911, 124 232. Fluorverbindungen s. *D. R. P.* 222 716, 244 001 (zugleich kolloides Fluorcalcium enthaltend). Nach den *D. R. P.* 306 978 werden luftbeständige Halogen-Calcium-Eiweißverbindungen gewonnen. Das *D. R. P.* 237 713 betrifft ein Verfahren zur Darstellung von phosphorreichen Eiseneiweißverbindungen. Eiweißkörper tierischer oder pflanzlicher Herkunft oder deren Abbauprodukte, wie Albumosen und Peptone, werden mit löslichen Eisensalzen und freier Metaphosphorsäure (Alkali- und Erdalkaliphosphate) oder mit metaphosphorsaurem Eisen in Reaktion gebracht. Ähnliche Verbindungen gewinnt man aus Halogeneiweiß (*D. R. P.* 241 560). Das Eisen kann durch Aluminium, Blei, Kupfer, Quecksilber, Wismut, Silber, Zink ersetzt werden (*D. R. P.* 241 831), die Phosphorsäure durch Arsensäure (*D. R. P.* 245 572). Eiweißkörper, welche neben Metaphosphorsäure Alkali- oder Erdalkalimetalle oder auch beide gleichzeitig enthalten, werden im *D. R. P.* 247 189 beschrieben. Das *D. R. P.* 253 839 schützt ein Verfahren zur Herstellung alkalilöslicher Tricalciumphosphat-Eiweißverbindungen (Tricalcol, LECINWERK, Hannover). Stronticol von derselben Firma ist ein kolloidales Strontium-Eiweißphosphat. Nach dem *D. R. P.* 123 555 fällt ein Caseinprodukt mit etwa 4,5% gebundener Phosphorsäure aus, wenn man 1 *kg* Casein und 300 *g* Phosphorsäure (25%ig) in Wasser löst und primäres Alkaliphosphat zufügt. Arsenhaltige Verbindungen sind bereits im Zusammenhang mit den Eisenpräparaten angeführt worden. Hierher gehören noch Arsencaseinate, die zugleich Halogen enthalten (*D. R. P.* 100 874, 104 496), Verbindungen der Arsensäure mit Eiweiß (*D. R. P.* 135 306 – 135 309). Ein Verfahren zur Herstellung von arsenhaltigen Eiweißverbindungen besteht darin, daß man Arsentrichlorid auf das im Weizenmehl enthaltene nucleinfreie Pflanzeneiweiß in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie Alkohol, bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt (*D. R. P.* 214 717). Arsenhaltige Hefe läßt sich nach *D. R. P.* 133 269 gewinnen. Auch Schwefelverbindungen mit Eiweiß sind in verschiedener Weise hergestellt worden (*D. R. P.* 264 926). Durch Fällung von Eiweiß mit Ichthyolsulfosäure wird Ichthyoleiweiß (Ichthalbin, *Knoll*) erhalten (*D. R. P.* 100 707, 124 144, 140 459). Rhodaneiweißverbindungen (*D. R. P.* 243 425 und 251 102). Das *D. R. P.* 176 945 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von in Pepin-Salzsäure unlöslichen Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweißkörpern, in denen Glykochol- und Taurocholsäure in einem Mischungsverhältnis wie in der natürlichen Galle enthalten sind, dadurch gekennzeichnet, daß eine schwach angesäuerte Eiweißlösung mit ebenfalls schwach angesäuerter frischer tierischer Galle gefällt wird (Ovogal, *Riedel*). Auf Verbindungen mit Phenolen beziehen sich die *D. R. P.* 129 238 und 162 656, letzteres auf Guajacol (s. auch S. 366), ferner 106 963. Sehr häufig werden Eiweißverbindungen mit Tannin versetzt. Beispiele geben die *D. R. P.* 88029, 90215, 126 806, 99617, 122 098, 104 237, 204 290, 198 304, 218 728, 120 623, 108 130, 116 645, 120 834, 116 659, 132 510. Ebenso wird Formaldehyd in Reaktion gebracht (vgl. S. 353 und *D. R. P.* 102 455, 136 565, 139 907, 140 028, 141 378; s. ferner 105 499 und 189478). Alkaloide werden durch Proteine löslich gemacht (*D. R. P.* 119 060). Auf Alkalisalze bezieht sich das *D. R. P.* 100 977. Wismutverbindungen lassen sich nach dem *D. R. P.* 117 269 in folgender Weise darstellen: 242 *g* krystallisiertes Wismutnitrat werden in 1200 *cm*³ heißer Kochsalzlösung (25° *Bé*) gelöst. Die filtrierte Flüssigkeit läßt man unter Rühren in eine Lösung von 500 *g* Albumin (Casein) in 5 *l* Wasser einlaufen. Die Gerinnung wird durch Zusatz der gleichen Menge heißen Wassers und Aufkochen vollendet. Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn, bis das Waschwasser säure- und wismutfrei ist (Bismutose, *I. G.*, s. auch *D. R. P.* 150 201; Bd. II, 395). Bismoprotin (DR. HEISLER, Chrast) enthält salicylsaures Wismut und einen Eiweißkörper. Das *D. R. P.* 177 109 schützt eine Vereinigung von Jodwismut mit Eiweiß; nach dem *D. R. P.* 189 478 wird das Produkt durch Formaldehydbehandlung unlöslich gemacht. Das *D. R. P.* 202 955 betrifft ein Verfahren zur Darstellung des Wismutsalzes des Paranucleins, darin bestehend, daß man wasserlösliche anorganische Witmutsalze mit paranucleinsaurem Calcium (*Ungar. P.* 39647), unter Verwendung von gesättigter Kochsalzlösung als Lösungsmittel für beide Komponenten, umsetzt. S. ferner *D. R. P.* 101 683 und 241 831. Arsenhaltig ist Arsan (CHEM. FABRIK V. KLOPFER, Dresden-Leubnitz, *D. R. P.* 214 717): Bei der Anwendung von Schwermetallen benutzt man die Proteine als Schutzkolloide; solche Präparate sollen im nächsten Abschnitt zusammengestellt werden. Die im folgenden genannten stellen Verbindungen mit Proteinen vor. Auf Quecksilberverbindungen beziehen sich die *D. R. P.* 207 275, 54747, 86147, 241 831. Mit Casein kann eine Vereinigung erzielt werden, wenn man gelöstes Caseinnatrium mit einer Lösung von Quecksilberchlorid umsetzt (*D. R. P.* 94285, 116 255) oder suspendiertes Eiweiß mit Quecksilberchlorid erwärmt (*D. R. P.* 100 874, 103 580).

D. R. P. 189 480 (s. auch 177 109) schützt die Darstellung von Jodquecksilbereiweiß. Mercurol (PARKE, DAVIS & Co., London, Detroit) ist nucleinsaures Quecksilber (*D. R. P.* 118 050). Nach dem *D. R. P.* 249 679 erhält man lösliche Silberalbumoseverbindungen, indem man Salze von Aminocarbonsäuren auf wasserunlösliche Silberalbumose-Verbindungen einwirken läßt oder Silbersalze von Aminocarbonsäuren mit Albumosen behandelt, oder Salze von Aminocarbonsäuren auf organische oder anorganische Silberverbindungen in Gegenwart von Albumosen einwirken läßt (s. auch *D. R. P.* 249 764). Eine im Magensaft unlösliche und im Darmsaft schwer lösliche Tanninsilbereiweißverbindung entsteht (*D. R. P.* 198 304), wenn man zu wässeriger Eiweißlösung Tannin- und Silbernitratlösung hinzugibt und die Mischung unter mehrmaligem Umschütteln diffusem Tageslicht aussetzt. Aus der Mutterlauge kann man durch Zusatz von Tannin weitere Mengen des Produkts ausfällen und wie oben verarbeiten (*D. R. P.* 218 728). Albargin (*I. G.*, *D. R. P.* 141 967, 146 793, 146 792) wird aus Silbernitrat und Gelatosen, Abbauprodukten der Gelatine, hergestellt (s. auch *D. R. P.* 163 815 und Bd. I, 193). Reargon ist ein Gemisch von Silbergelatinose und Anthrachinonglucosiden. Novargan ist eine lösliche und Omorol eine in Wasser unlösliche Silbereiweißverbindung, Hegonon eine Silber (nitratammoniak-) Albumose mit 7% *Ag*. Auch Argentamin (*Schering*), eine Äthylendiaminsilbernitrat-Albumose, kann gewonnen werden. Die Umsetzung von Caseinnatrium mit Silbernitrat ist in den *D. R. P.* 82951, 88121, 100 874 beschrieben; das Produkt war als Argonin im Handel. Paranucleinsilber ist durch das *D. R. P.* 128 376 geschützt. Ein lösliches Silbersalz gibt reine Hefenucleinsäure, Nargol (*D. R. P.* 118 050, PARKE, DAVIS & Co., London, Detroit). Bringt man nach dem *D. R. P.* 188 435 zu einer Lösung von nucleinsaurem Natrium ein Silbersalz, so löst sich das ausfallende nucleinsaure Silber im Überschuß des Natriumsalzes nur bis zu 10% *Ag*; wesentlich mehr geht in Lösung, wenn man dem Brei ein Neutralsalz (Kochsalz, Kaliumbromid, Natriumacetat) hinzusetzt. Die Lösung wird mit Alkohol gefällt oder im Vakuum eingedampft. Die Nucleinsäure kann durch ihre Formaldehydverbindungen ersetzt werden. Der Silbergehalt des fertigen Produkts beträgt 22–23%. Das Silbersalz der Formo-nucleinsäure heißt Sophol (*I. G.*). Solargyl (LÜDY & Co., Burgdorf) ist eine Verbindung von Silberoxyd mit Proteosen und deren Abbauprodukten. Nach *D. R. P.* 301 871 und 292 517 werden wasser- und serumlösliche Eiweißsilber-Glykocholatverbindungen gewonnen. Auch Eiweißkupferverbindungen sind hergestellt worden, so nach dem *D. R. P.* 101 683. Ferner können Zinkverbindungen gewonnen werden nach den *D. R. P.* 101 683, 241 831, Cerproteine nach *D. R. P.* 227 322 u. a.

i) Proteine als Schutzkolloide. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Proteine in einigen der angeführten Präparate keine Verbindungen eingegangen sind, sondern die Rolle von Schutzkolloiden spielen. Im allgemeinen wird man aber, eingedenk der Reaktionsfähigkeit der Eiweißstoffe, mit solchen Annahmen vorsichtig sein; dagegen wird nicht selten das Protein als Schutzkolloid für eine wasserunlösliche Proteinheilstoffverbindung benutzt.

Die Fälle, in denen die Eiweißstoffe und ihre Abbauprodukte typische Schutzkolloide bilden, betreffen nur wenige Typen, u. zw. die Sole von Schwefel, ferner von Wismut, Silber, Quecksilber (und noch einigen Schwermetallen) sowie ihren unlöslichen Oxyden, Carbonaten und anderen (unlöslichen) Salzen oder Komplexverbindungen, so auch unlöslicher Eiweißverbindungen.

Kolloider Schwefel wird nach dem *D. R. P.* 164 664 (s. auch *D. R. P.* 146 947) aus Schwefelalkalien bei Gegenwart von Eiweiß oder seinen Spaltungsprodukten und Säuren, wie schwefliger Säure oder Essigsäure, gewonnen. Der Niederschlag wird gewaschen und in verdünnter Lauge gelöst. Ebenso kann die Reaktion zwischen schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Leim zur Gewinnung benutzt werden (*D. R. P.* 245 621). Das *D. R. P.* 201 371 schützt ein Verfahren zur Herstellung von Präparaten, die Schwefel in kolloider, fester und haltbarer Form enthalten; es besteht darin, daß man Schwefel in indifferenten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton oder Methylalkohol, oder in solchen Lösungsmitteln löst, welche durch Zersetzung mit Säuren oder Wasser Schwefel liefern, und dann in Gegenwart von Eiweißkörpern, eiweißähnlichen Substanzen oder deren Spaltungs- und Abbauprodukten in bekannter Weise zur Abscheidung bringt. Kolloides Arsen wird nach dem *D. R. P.* 202 561 aus Arsenverbindungen in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Eiweißstoffen und deren Spaltprodukten durch Reduktionsmittel, wie Pyrogallol, Brenzcatechin, p-Aminophenol u. s. w., gewonnen. Kolloides Wismut, das nach dem *D. R. P.* 164 663 erhalten wurde, war als Bismon im Handel. Da die löslichen Silbersalze adstringierend und ätzend wirken, haben hier die kolloiden Präparate eine große Bedeutung gewonnen. Protargol (*I. G.*, *D. R. P.* 105 866) ist nach J. SCHWYZER (*Pharmaz. Ztg.* **1928**, 98, 99) eine Mischung von Silber-Natriumhydroprotalbinat mit Lysalbinsäure (S. 350). Er beschreibt daselbst auch eingehend die technische Herstellung aus Casein, Ätznatron und Silbernitrat. Largin ist Protalbinsilber mit 11% *Ag*. Targesin (GOEDECKE & CIE., Berlin) ist eine komplexe, kolloidale Diacetyltannin-Silbereiweißverbindung mit 6% *Ag*. Auch die unlöslichen Silberpräparate aus Silbersalzen und löslichen Formaldehydproteinen (*D. R. P.* 118 353, 118 496) lassen sich durch Albumose in Lösung bringen. Argoldin (A. DERING, Fürth) ist eine Formaldehyd-Eiweiß-Silberverbindung. Eine Tannin-Eiweiß-Silberverbindung ist das Tanargentan (DR. WEYL, Frankfurt a. M.). Über Collargol s. Bd. **III**, 457. Ferner sind Atmidalbumose und Protogen für die Herstellung von Silberpräparaten geschützt (*D. R. P.* 130 495). Wasserlösliche Silberverbindungen (*D. R. P.* 266 655) entstehen, wenn man die Silbersalze der verschiedenen Lysalbin- und Protalbinsäuren mit wässeriger Hexamethylentetraminlösung behandelt und die Doppelverbindungen aus der erhaltenen Lösung entweder durch Eindampfen, zweckmäßig im Vakuum, oder durch Fällung

mit geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, abscheidet. Die *D. R. P.* 249 679 und 249 764 beruhen auf der Einwirkung von Salzen der Amino- und Diaminosäuren auf wasserunlösliche Silberalbumosepräparate. Auch die Verwendung von Urotropin ist geschützt (*D. R. P.* 193 740, 209 345, 213 712). Syrgol (A. G. VORM. B. SIEGFRIED, Zofingen) ist kolloides Silberoxyd (*D. R. P.* 179 980). Man löst protalbinsaures Natrium in der 10–15fachen Menge Wasser und fügt zu der heißen Lösung so lange Silbernitratlösung hinzu, als noch Fällung erfolgt. Der ausgeschiedene Silberniederschlag wird nach dem Waschen in Wasser aufgeschwemmt und mit Natronlauge in Lösung gebracht. Diese ist im auffallenden Licht undurchsichtig bräunlichgrau, scheinbar milchig getrübt, im durchfallenden Licht in dünner Schicht klar und durchsichtig braun. Nach 3tägigem Dialysieren dampft man im Vakuum unter 40° zur Trockne und erhält glänzend schwarze Lamellen, die sich in kaltem Wasser langsam, in warmem rascher und reichlich lösen. Man kann Präparate mit 63% Silbergehalt herstellen. Auch Silbercarbonat, -phosphat, -chlorid, -bromid, -jodid kann nach dem *D. R. P.* 175 794, Silberchromat nach dem *D. R. P.* 166 154 in kolloide Lösung gebracht werden. Kolloides Quecksilberoxyd gewinnt man nach dem *D. R. P.* 179 980. Protalbinsaures Natrium wird in heißer Lösung mit Quecksilberchlorid gefällt, der Niederschlag gewaschen und in Natronlauge gelöst. Man erhält eine gelbe, in dünner Schicht durchsichtige Flüssigkeit, welche unter Abschluß von Licht der Dialyse unterworfen wird. Quecksilberoxydulsalzlösungen werden bei Gegenwart von Proteinen oder ihren Abbauprodukten mit Halogensalzen umgesetzt und liefern die Halogenquecksilberverbindungen (*D. R. P.* 165 282). Auch Quecksilbersulfid wird durch Eiweiß in Lösung gehalten (*D. R. P.* 229 706). Auf kolloide Edelmetalle (Platin, Gold, Palladium, Osmium) bezieht sich das *D. R. P.* 157 172. Nach *D. R. P.* 335 159 erhält man Goldverbindungen von wasserlöslichen Eiweißabbauprodukten.

Statistik.

Ein- und Ausfuhr von tierischem und pflanzlichem Eiweiß in den Jahren 1913[1] und 1928[2].

Handelsprodukt	1913				1928			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	t	M.	t	M.	t	RM.	t	RM.
Eier	166 751	188 185 000	485	588 000	178 767	294 314 000	822	762 000
Eigelb, flüssig	5 713	5 885 000	1914	1 663 000	7804	19 053 000	1082	1 757 000
Eiweiß, flüssig	253	165 000	59	56 000	978	2 038 000	–	–
Tierisches und pflanzliches Eiweiß, getrocknet u. gepulvert	937	3 148 000	526	1 241 000	809	4 132 000	1060	1 743 000

Literatur: E. ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie. 5. Aufl., Wien 1923. – H. BECHHOLD, Die Kolloide in Biologie und Medizin. 5. Aufl., Dresden und Leipzig 1929. – R. H. BOGUE, The Chemistry and Technology of Gelatin and Glue. New York 1922. – S. EDLBACHER, Die Strukturchemie der Aminosäuren und Eiweißkörper. Leipzig und Wien 1927. – H. FREUNDLICH, Kapillarchemie. Leipzig 1923. – O. KESTNER, Chemie der Eiweißkörper. 4. Aufl., Braunschweig 1925. – R. E. LIESEGANG, Kolloidchemische Technologie. Dresden und Leipzig 1927. – JAQUES LOEB, Die Eiweißkörper und die Theorie der kolloidalen Erscheinungen. Berlin 1924. – C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen. Leipzig 1925–1929. – WO. PAULI, Eiweißkörper und Kolloide. Wien 1926. – WO. PAULI, Kolloidchemie der Eiweißkörper I. Dresden und Leipzig 1920. – R. H. A. PLIMMER und J. MATULA, Die chemische Konstitution der Eiweißkörper. Dresden und Leipzig 1914. – K. RUPPRECHT, Die Fabrikation von Albumin und Eierkonserven. 3. Aufl., Wien 1928. – T. B. ROBERTSON, The Physical Chemistry of Proteins. New York 1918. – E. STRASSBURGER, Lehrbuch der Botanik. 17. Aufl., Jena 1928. – E. SUTERMEISTER, Casein and its industrial Applications. New York 1927. – K. G. TÜRCK, Schlachtblut- und Abfallstoffverwertung. Berlin 1928.

O. Gerngroß.

Eklips-Farbstoffe (*Geigy*) sind Schwefelfarbstoffe vom Charakter der Auronalfarbstoffe. Im Handel sind folgende Marken:

Eklipsblau RP, 2 RNP; -blaugrün BP; -bordeaux; -braun B, 1900 von RIS nach *D. R. P.* 125 586 (*Friedländer*, **6**, 755) erhalten durch Erhitzen von 2 *Mol.* m-Toluylendiamin und 1 *Mol.* Oxalsäure auf 200°, bis kein Dampf mehr entweicht, dann mit einer Lösung von Schwefel in krystallisiertem Natriumsulfid auf 220–250°, zuletzt auf 300°. *D. R. P.* 125 587, 126 964, 128 659. Weitere Marken sind G, 3 G, R und V, 1905; DSP, GP, 2 R, 4 R, RV; -brillantgrün 2 GT; -bronze 1908; dunkelgrün BP; -gelbbraun RSP; -gelb G, 3 G, R 1902 von RIS und MYLIUS, nach *D. R. P.* 138 839 (*Friedländer* **7**, 540) erhalten durch Erhitzen von Di- (oder Mono-)formyl-m-toluylendiamin mit Natriumsulfid und Schwefel oder mit Schwefel allein mit oder ohne Zusatz von Benzidin. *D. R. P.* 145 762, 145 763, 146 917. Monoformyltoluylendiamin gibt mehr ein Braun.

-gelbolive 5 GN; -grün 3 GP, 2 GP, GP; -indigo P, GWP, RRP; -catechu 2 G; 2 GP; -olive 3 GP; -orange GV, OP, RP; -phosphin GG, RR; -reinblau 3 G, LP, GP; -schwarzbraun BSP; -schwarz D2RP, GP flüssig; -tiefblau BP extra *konz.*; -tiefschwarz DP grüner, S *konz.*; -violettbraun XP.

[1] Statistik des Deutschen Reiches, Bd. **270**, II. Berlin 1914. – [2] Monatliche Nachweise über den auswärtigen Handel Deutschlands, herausgegeben vom statistischen Reichsamt, Dezember 1928, S. 36 und S. 70.

Ektebin (*Merck*), ein Tuberkuloseantigen in Salbenform zur percutanen Anwendung. Es enthält *konz.* Tuberkulin und abgetötete Tuberkelleiber sowie eine keratolytisch wirkende Substanz. *Dohrn.*

Ekzebrol (TOSSE & Co., Hamburg) ist 10%ige Strontiumbromidlösung in 20%iger Traubenzuckerlösung. Anwendung bei Ekzemen, Psoriasis u. s. w. Ampullen zu 10 cm^3. Zu gleichen Zwecken dient Ektobrom (10%ige *NaBr*-Lösung). *Dohrn.*

Elarson (*I. G.*) s. Bd. I, 601.

Elbon (*Ciba*), Cinnamoyl-p-oxyphenylharnstoff. Herstellung nach *D. R. P.* 224 107, indem p-Oxyphenylharnstoff mit Zimtsäurechlorid in ätherischer Lösung verrührt wird. Weiße Nadeln vom *Schmelzp.* 203°, unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in warmem Alkohol. Tabletten zu 0,1 *g*. Antipyreticum und Antisepticum bei Infektion der Luftwege und bei tuberkulösen Pyrexien. *Dohrn.*

Eldoform (*I. G.*), Hefeverbindung der Gerbsäure nach *D. R. P.* 357 140, indem Hefe mit Tannin bei 40–50° digeriert wird. In Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, im Alkali des Darmes löslich. Anwendung als Adstringens bei Darmerkrankungen. Tabletten zu 0,5 *g*. *Dohrn.*

Elektrische Beleuchtung s. Beleuchtung, elektrische (Bd. II, 193).

Elektrische Glühlampen s. Glühlampen.

Elektrische Kohlen. Die Verwendbarkeit der Kohle zu elektrotechnischen Zwecken gründet sich einerseits auf ihre Fähigkeit, als Leiter erster Ordnung zu funktionieren und den DAVYschen Lichtbogen zu bilden, andererseits auf ihre große Indifferenz gegenüber chemischen Agenzien und ihre Beständigkeit bei hohen Temperaturen (unter Luftabschluß). Man unterscheidet: 1. Elektroden für elektrothermische und elektrochemische Zwecke, 2. Batteriekohlen, 3. Lichtkohlen, 4. Kohlenbürsten, Schleif- und Schaltkontakte, 5. Mikrophonkohlen und Blitzschutzkohlen, 6. Stäbe und Platten für elektrische Schweißung, 7. Kohlenwiderstände, 8. Schmelztiegel für elektrometallurgische Zwecke, 9. Röhren, Platten und Ziegel für elektrische Öfen, 10. Kohlenfäden für Glühlampen. Die Herstellung der elektrischen Glühlampenfäden (s. Glühlampen) gehört einem anderen Industriezweige an, hat in letzter Zeit sehr an Bedeutung verloren und wird im folgenden nicht berücksichtigt.

Ein weiteres Anwendungsgebiet, allerdings in geringerem Umfange, haben die Kunstkohlen als Dichtungsringe für Dampfturbinen und Zentrifugen sowie als Dämpfungs- bzw. Bremskolben in elektrischen Bogenlampen, automatischen Schnellwaagen u. s. w., wobei nicht ihre gute Stromleitfähigkeit, sondern nur ihre selbstschmierende Wirkung in Anwendung kommt.

DAVY hatte 1810 den Lichtbogen zum erstenmal zwischen Holzkohlenstäben erzeugt. FOUCAULT verwendete später (1844) zu demselben Zweck aus Retortenkohle gesägte Stifte. BUNSEN konstruierte 1842 das erste galvanische Element mit einer Kohlenelektrode. STAITE und EDWARDS wendeten (1846) wohl als die ersten das Prinzip der Brikettfabrikation auf die Herstellung der elektrischen Kohlen an, ein Verfahren, das im wesentlichen bis heute beibehalten wurde. Die vielseitige Anwendung und fabrikmäßige Herstellung der Kohlen datiert aber erst seit dem allgemeinen Aufschwung der Elektrotechnik in der Mitte der Siebzigerjahre des 19. Jahrhunderts. Die erste Fabrik für elektrische Kohlen in Deutschland wurde 1872 von Dr. ALBERT LESSING in Nürnberg gegründet. Als die wichtigsten späteren Fortschritte sind zu bezeichnen: die Erfindung der Dochtkohle durch CASSELMANN (1879), die Umwandlung der amorphen Kohle in Graphit durch Erhitzen im elektrischen Ofen (GIRARD und STREET 1893, ACHESON 1895), die Herstellung sog. mineralisierter Lichtkohlen für Effektbeleuchtung (BREMER 1899) und die Fabrikation großdimensionierter Elektroden.

Gegenwärtig werden fast alle Kohlenkörper in der Weise hergestellt, daß man die entsprechend vorbereiteten und zerkleinerten Materialien durch Mischen mit einem Bindemittel (Teer) in eine plastische Masse verwandelt, diese durch starke Pressung in die gewünschte Form bringt und die so erhaltenen Stücke unter Luftabschluß einer hohen Temperatur aussetzt, wodurch sie infolge der Verkokung des Teers die nötige Festigkeit und elektrische Leitfähigkeit erhalten.

a) Rohmaterialien. 1. Natürliche: Graphit, Anthrazit, Backkohle.

Die natürlichen Kohlen sind alle mehr oder weniger reich an Mineralstoffen. Zur Beseitigung derselben wendet man entweder mechanische Mittel (Setzmaschinen, Bd. **I**, 782; Schlämmapparate) oder auch chemische Prozesse (Behandlung mit Flußsäure und Salzsäure, Schmelzen mit sauren Fluoriden, ätzenden und kohlensauren Alkalien u. s. w.) an. Während sich der Schlämmprozeß zur Reinigung des Graphits und das Waschen in Setzkästen zur Befreiung des Anthrazits von Pyrit und Kohlenschiefer bewährt haben, konnten sich die chemischen Reinigungsverfahren infolge ihrer Kostspieligkeit im Fabrikbetriebe nicht behaupten. Neuerdings ist vorgeschlagen, aschereichen Graphit durch Elektroosmose (s. d., Bd. **IV**, 401) zu reinigen, wobei ein Reinheitsgrad von 99,9 % *C* erzielt werden soll; jedoch wird das Verfahren nicht im Großbetrieb ausgeführt. Anthrazit wird vor seiner Verarbeitung durch Glühen unter Luftabschluß entgast.

2. Künstlich gewonnene: Retortenkohle, Steinkohlenkoks, Petrolkoks, Ruß, Teerruß, Rußkoks, künstlicher Graphit (s. Kohlenstoff), Bruch und Ausschuß bereits gebrannter Stücke. Diese Produkte eignen sich infolge ihres geringen Aschengehalts im allgemeinen besser zur Kunstkohlenfabrikation als die natürlichen; nur der Steinkohlenkoks ist aschereich und kann daher nur für ordinäre Ware verwendet werden. Retortenkohle wird mechanisch durch Abbürsten und Abkratzen von anhaftenden Schamotteteilchen (der Gasretorten) befreit; Petrolkoks wird so wie Anthrazit vor der Verarbeitung entgast, wozu man sich stehender oder liegender Retorten (wie bei der Leuchtgasbereitung) bedient; Ruß wird teils auf Kalandern verdichtet (sog. gewalzter Ruß), teils dem „Carbonisieren" unterworfen, welches darin besteht, daß man den rohen Ruß mit Teer mischt, die sich ergebende Masse zu zylindrischen Ballen formt, die letzteren unter Luftabschluß glüht und vermahlt; Teerruß wird bei der Herstellung von Carbolineum und ähnlichen Fabrikaten erhalten, indem man Teer oder Teerpech mit leichtsiedenden Teerdestillaten anrührt und sodann durch Filterpressen drückt, in denen das Produkt in Form schwarzer plastischer Kuchen zurückbleibt; diese enthalten außer feinverteiltem Kohlenstoff noch Naphthalin, Phenanthren u. dgl., außerdem beträchtliche Mengen amorpher, asphaltartiger Stoffe. Durch Ausglühen von gepreßtem Teerruß oder gewöhnlichem Ruß mit Teer erhält man einen sehr dichten Rußkoks, der fein gemahlen wird. Von den verschiedenen Verfahren, künstlichen Graphit (s. unter Kohlenstoff) herzustellen, hat sich nur das ACHESONsche (*A. P.* 568 323) praktisch bewährt. Als Rohmaterial dient zumeist Anthrazit, der in Widerstandsöfen elektrothermisch in Graphit übergeführt wird (s. unten Elektrographitierung).

b) Zerkleinerung. Die vorbereiteten Materialien müssen, sowohl zwecks chemischer oder mechanischer Reinigung, als auch zur weiteren Verarbeitung überhaupt, mehr oder weniger zerkleinert werden. Zur Vorzerkleinerung grober Stücke benutzt man Steinbrecher, Stachelwalzwerke oder Stampfen, seltener Kollergänge; für die Feinmahlung haben sich einerseits Hartgußwalzenstühle, andererseits Kugel-, Rohr- und Schleudermühlen bewährt (s. Zerkleinerungsapparate). Zur Sichtung der Mahlprodukte dienen die sonst in der Müllerei gebräuchlichen Einrichtungen (Elevatoren, Sichtzylinder u. s. w.). Die feinste Mahlung erfordern Kohlenpulver zur Fabrikation von Mikrophonkohlen, Dynamobürsten und Blitzschutzkohlen; zur Siebung solcher Mehle benutzt man Seidengaze (500—10 000 Maschen pro 1 cm^2). Sonst genügt für die meisten Zwecke eine Sichtung durch Phosphorbronzesiebe mit 169—225 Maschen pro 1 cm^2; für große Kohlenkörper (Elektroden, Ofenfutter u. dgl.) ist die Verwendung weit gröberer Mahlung zulässig, ja häufig sogar notwendig (49—100 Maschen pro 1 cm^2, bei gleichzeitiger Verwendung groben und feineren Materials kann man noch gröberes Korn bis zu Haselnußgröße verarbeiten). Zur Entfernung des aus den Mahlmaschinen stammenden Eisenstaubes werden elektromagnetische Scheidemaschinen (s. Bd. **I**, 791) benutzt, deren Anwendung aber nur bei nicht mehlfeinen Produkten empfehlenswert ist.

c) Mischung. Die Mischung der verschiedenen Kohlenpulver und etwaigen Zusatzmaterialien untereinander und mit dem Bindemittel erfolgt auf Grund erfahrungsmäßig festgestellter und gewöhnlich geheimgehaltener Gewichtsverhältnisse. Die nachstehend angeführten Rezeptbeispiele sollen nur in schematischer Weise den Unterschied der verschiedenen Kohlensorten andeuten, da genaue Zusammensetzungen nur unter Voraussetzung der Kenntnis der detaillierten Eigenschaften von Pulver- und Bindemittelmaterial angegeben werden können. Als Bindemittel kommt fast nur entwässerter Steinkohlenteer (D^{20} 1,19—1,2) in Betracht; Gasanstaltsteer gilt für besser als Zechenteer, u. zw. wegen seines höheren Gehaltes an freiem Kohlenstoff und der damit verbundenen größeren Klebkraft; es empfiehlt sich, im Winter dünnflüssigeren Teer zu verwenden als im Sommer. Für Mischungen, welche auf Blockpressen in Formen gepreßt werden, verwendet man neuerdings Mischungen von Teer und Hartpech, die vorher zusammengeschmolzen und zur besseren Verteilung des Bindemittels im Pulver noch mit Benzol oder anderen Leichtölen verdünnt werden, welch letztere man vor dem Pressen durch heißes Kollern oder Kalandern wieder entfernt. Die früher benutzten Bindemittel, wie Zuckerlösung, Melasse, Kleister, viscose Mineralöle, sind nicht mehr in Gebrauch. In Dochtmischungen (s. u.) ist häufig Kaliwasserglas das Bindemittel. Über die Zusammensetzung der Mischungen ist folgendes zu bemerken: je feiner ein Material verteilt ist, desto mehr Bindemittel braucht es zur Bildung einer plastischen Masse; daher benötigt Ruß weitaus am meisten (etwa 120% des eigenen Gewichts); im übrigen ist die Menge des Bindemittels abhängig von der Natur des Kohlenmaterials sowie von Druck und Temperatur während des Preßprozesses. Jedenfalls trachtet man mit einem Minimum an Bindemittel auszukommen. Weiterhin hat die Erfahrung ergeben, daß es vorteilhaft ist, nicht einheitliche Kohlenpulver, sondern Gemische zu verwenden; namentlich ist ein Zusatz von rohem oder gewalztem Ruß in den meisten Fällen vorteilhaft. Die folgende Übersicht zeigt zunächst, zu welchen Zwecken die vorhin genannten Rohmaterialien vorteilhaft zu verwenden sind:

Graphit. Zusatz zu Kohlen von hoher Leitfähigkeit, wie Schleifkontakten, Mikrophonkohlen, manchen Elektroden.

Anthrazit hauptsächlich zu Elektroden, auch zu Batteriekohlen.

Backkohle. Zusatz zu Mischungen, die sich durch Härte und Festigkeit auszeichnen sollen, z. B. manchen Elektroden und Kohlenbürsten, gelangt jedoch selten mehr zur Verwendung, da die Kohlen durch diesen Zusatz gleichzeitig auch sehr spröde werden und ein wechselndes Schwindmaß haben.

Steinkohlenkoks für ordinäre Elektroden und Batteriekohlen.

Retortenkohle, wichtiges, für alle Arten von Kohlenkörpern verwendbares Rohmaterial.

Petrolkoks wie Retortenkohle.

Ruß, bestes Material für Lichtkohlen, Zusatz zu den meisten Kohlenmischungen, um Plastizität der Mischung zu erzielen.

Teerruß zur Herstellung dichter und harter Kohlen, Zusatz für manche Kohlenbürsten, Elektroden, Mikrophonkohlen; funktioniert zugleich als Bindemittel, wird jedoch kaum mehr verwendet.

Rußkoks, Grundmaterial für die neuen Lichtkohlenqualitäten, besonders Kinokohlen.

Kohlenbruch. Zusatz zu den entsprechenden Kohlenmischungen je nach Vorrat.

Den Mischungen für Elektroden pflegt man keine Mineralsubstanzen beizufügen, sondern sucht sie aus möglichst aschearmen Koks- und Anthrazitmaterialien herzustellen, da die Aschenbestandteile die Erzeugnisse verunreinigen würden, was besonders in der Aluminiumfabrikation von Wichtigkeit ist. In der Stahlerzeugung verwendet man zur Aufkohlung Gemische von Anthrazit oder Koks und Eisendrehspänen, die mit Teer und Pech gebunden sind und Karburitballen genannt werden. Kohlenstoffsteine, die sich zur Auskleidung von Carbid- und Hochöfen geeignet erwiesen haben, werden aus einer Mischung von Kokspulver, feuerfestem Ton oder gepulverter Schamotte und Teer hergestellt.

Batteriekohlen werden aus Mischungen ähnlicher Zusammensetzung hergestellt wie die Elektroden, unterscheiden sich von diesen jedoch hauptsächlich durch feinere Körnung. Die für LECLANCHÉ-Elemente früher viel verwendeten Braunsteinzylinder und -briketts erhält man durch einen 20—60%igen Zusatz gekörnten Braunsteins mit Schellack als Bindemittel. Damit der Braunstein nicht

reduziert wird, dürfen die Kohlen nicht gebrannt, sondern nur getrocknet werden. Sog. poröse Zylinder für Batterien erhält man durch sich beim Brennen verflüchtigende Zusätze (Salmiak, Salpeter, Schwefel, Sägespäne). Die Verwendung all dieser Kohlen ist jedoch durch die Trockenbatterien stark vermindert worden. Letztere enthalten als Pluspol einen Kohlenstab oder -platte aus dichter harter Kohle, von der besonders für Taschenlampenbatterien hohe Leitfähigkeit und Bruchfestigkeit verlangt werden.

Man unterscheidet bei Lichtkohlen Reinkohlen und mineralisierte Kohlen, auch „Effektkohlen“ genannt. Die ersteren werden bloß aus Kohlenpulver und Teer hergestellt, während für die „mineralisierten“ bzw. „metallisierten“ Kohlen Zusätze von verschiedenen anorganischen Substanzen, Metallen, Oxyden, Salzen u. s. w., angewendet werden. Die Tabelle 1 erläutert an einigen Beispielen praktisch bewährte Mischungsverhältnisse für Reinkohlen. Vorgreifend muß hier erwähnt werden, daß man bei Bogenlichtkohlen für Gleichstrombogenlampen als untere negative Elektrode meist eine sog. Homogenkohle, d. i. eine ihrer ganzen Masse nach gleichartige Kohle, als obere positive Elektrode jedoch eine sog. Dochtkohle benutzt (bei Wechselstromlampen sind beide Elektroden Dochtkohlen). Derartige Kohlen besitzen einen meist zentralen, im Querschnitt kreis- oder sternförmigen Längskanal, der erst nach Fertigstellung des eigentlichen Kohlenkörpers mit einer besonderen Kohlenmischung gefüllt wird; diese „Dochtmasse“ wird nach der Einverleibung nicht geglüht, sondern bloß getrocknet; sie hat den Zweck, das Wandern des Lichtbogens zu verhindern und ein ruhiges Brennen zu bewirken. Gewöhnlich wird die Dochtmasse aus sehr fein gemahlenem Bruch von Kohlen früherer Erzeugung und Kaliwasserglas (in Form einer dicken Lösung von 26–30° *Bé*) derart hergestellt, daß die trockene Masse etwa folgende Zusammensetzung zeigt: Kohle 82–84 %, Wasserglas 14–18 %, neben

Tabelle 1. Kohlenmischungen für Reinkohlen.

Art der Mischung	Menge der Bestandteile in Prozenten										Anmerkung
	Roher Ruß	Carbonisierter Ruß	Retortenkoks	Petrolkoks	Anthrazit	Hüttenkoks	Graphit	Kohlenbruch	Teer	Bakelite	
Bogenlicht-Homogenkohle . . .	20	20 f	15 f					15 f	30		Meist Negativkohle.
„ -Mantelkohle	20	35 f						15 f	30		Positivk., m. Docht gefüllt, s. Tab. 2.
Kino-Projektionskohle	30	30 sf						10 f	30		Positivkohle mit Dochtfüllung.
„ -Spiegellampenkohle . . .	35	35 sf							30		„ „ „
Elektrode für Carbidfabrikation .			15 f		65 m g			6 g	14		Kann aschenreich sein.
„ „ Stahlfabrikation .			25 f m	25 m g	25 m g			7 g	18		Gut leitend, aschenarm.
„ „ Aluminiumfabr. .	5			75 f m g					20		Sehr aschenarm.
Batteriekohle f. Trockenelemente	5		45 m			20 m		5 m	25		Gut leitend hart.
Dynamobürste, hart	10		65 f				5 f		20		Für Tramway u. s. w.
„ mittelhart . . .	5		50 f				25 f		20		„ Industriemotoren
„ weich	5		10 f				67 f		18		Für Industriemotoren u. Dynamos.
„ reingraphitisch .							90 f			10	„ Turbogeneratoren u. s. w.
Mikrophonkohle	20	60 sf f							20		Sehr hart und dicht.

Anmerkung: sf = sehr fein gemahlen, f = fein, m = mittel, g = grob.

etwa 2% gebundener Kohlensäure, die beim Trocknen der Kohle mittels Heizgase von der Masse aufgenommen wird und nicht unwesentlich für die Funktion des Dochtes zu sein scheint. Für die Bereitung der feuchten Dochtmischungen dient als Anhaltspunkt, daß die Zahl der *Bé*-Grade sehr annähernd auch den Prozentgehalt an wasserfreiem Kaliumsilicat angibt.

Die obengenannten Effektkohlen enthalten verschiedene anorganische Stoffe, welche bei Lichtkohlen die Lichtausbeute und die Ruhe des Lichtes erhöhen, in anderen Fällen die Leitfähigkeit vergrößern oder gewisse chemische Reaktionen bewirken sollen. Bei der Herstellung von Lichtkohlen kann sich die „Mineralisierung“ entweder auf den eigentlichen Kohlenkörper oder auf den Docht oder auf beide erstrecken. Die Zahl der in den vielen einschlägigen Patentschriften als Zusatzmittel vorgeschlagenen Stoffe ist sehr groß; doch sind in der Praxis nur relativ wenige in Verwendung. Dahin gehören:

a) Als den Lichtbogen verlängernde und färbende, zugleich die Lichtausbeute erhöhende Stoffe die Fluoride der Erdalkalien und die Fluoride und Oxyde einiger seltener Erden, besonders des Cers (ADENEY und SAUNDERSON, *A. P.* 421 469; BREMER, *D. R. P.* 118 464, 118 867 u. s. w.; GEBR. SIEMENS, *D. R. P.* 157 833); für gelbes Licht verwendet man Fluorcalcium, für weißes Ceroxyd oder -fluorid, für sog. perlweißes Licht ein Gemisch dieser Körper, für rotes Licht Strontiumfluorid oder Strontianit (BREMER, *D. R. P.* 180 106). Von sonstigen Stoffen scheinen noch Titan- und Zirkonverbindungen (RAPIEFF, *E. P.* 4432 [1877]; GERARD, *D. R. P.* 185 291; LANDAU und KREIDL, *Ö. P. a.* 11402 [1913]; *AEG*, *D. R. P.* 178 465, 184 706) sowie die Alkalisalze der Bor-, Kiesel-, Titan- und Tantalfluorwasserstoffsäure (GEBR. SIEMENS, *Ö. P. a.* 35991 [1912]) in Verwendung zu stehen. Für medizinische Zwecke (Höhensonne u. s. w.) werden Kohlen mit Zusätzen der Oxyde des Wolframs, Molybdäns, Vanadins und Titans verwendet. Desgleichen für spektrographische Zwecke (*Ztschr. angew. Chem.* **1929**, 5).

b) Als die Schlackenbildung befördernde und den Lichtbogen beruhigende Zusätze werden hinzugefügt: Wasserglas, Borate, Phosphate und Carbonate der Alkalien und alkalischen Erden (BLONDEL, *D. R. P.* 156 510), bisweilen auch kleine Mengen von Chromaten, Wolframaten u. dgl. (GEBR. SIEMENS, *D. R. P.* 216 800; LEWIS, *Ung. P. a.* 3578 [1913]; MAHLKE, *D. R. P.* 164 316).

c) Als oxydierende Zusätze werden verwendet: Kaliumchlorat, Salpeter, Natrium- und Bariumsuperoxyd, Calciumplumbat u. s. w. (GEBR. SIEMENS, *D. R. P.* 216 755; CONRADTY, *D. R. P.* 147 724). Diese letzteren Zusätze haben wohl wenig praktischen Wert.

Die Mineralisierung kann endlich auch in der Weise erfolgen, daß man die fertigen Lichtkohlen mit Lösungen imprägniert oder mit aufgestrichenen oder aufgeschmolzenen Überzügen versieht.

Die Mischungen für Dynamobürsten werden in einer großen Anzahl von Härteabstufungen durch Variation der Komponenten Retortengraphit, Naturgraphit (Ceylon) und Ruß mit Teer, Pech, Bakelit u. s. w. als Bindemittel hergestellt. Für gewisse Marken werden auch Metalle in Form feiner Bronzepulver (hauptsächlich Kupfer) zugemischt. Den Grenzfall dieser Art bilden die sog. Bronzebürsten, welche bis zu 95% Metall und nur 5% Graphit enthalten. Zur ihrer Herstellung mischt man Kupferschliff, ev. unter Beimengung geringerer Mengen von Zink- und Zinnschliff u. s. w., mit bestem Ceylongraphit, worauf das Gemisch unter hohem hydraulischen Druck (bis zu 2 *t* pro 1 cm^2) zu Blöcken gepreßt wird. Diese werden dann in besonderen Muffelöfen so hoch geglüht, daß sich das Metallpulver legiert und der Graphit in ihm fest eingegossen erscheint. Auf ähnliche Weise stellt C. CONRADTY seine bekannten Bronskol-Bürsten her (*D. R. P.* 154 287 und 200 783).

Zur Mischung der Bestandteile benutzt man zumeist die in der Bäckerei üblichen Knetmaschinen (System WERNER & PFLEIDERER, System WARCHALOWSKI).

Zu den in der Mischmaschine in Bewegung befindlichen Kohlenpulvern läßt man den heißen Teer in dünnem Strahl einfließen und die Mischung längere Zeit durch die Maschine bearbeiten. Zumeist folgt auf das Mischen ein Kneten auf Kollergängen. Wenn aber die Mischung grobes Korn enthält, ist nach SCHUCHARDT das Kollern zu vermeiden, weil durch diesen Prozeß viel Korn zerdrückt und dadurch die Beschaffenheit der Masse verändert wird. Umständlicher, aber sehr homogene Mischungen liefernd, ist das sog. nasse Mischen, wobei die Kohlenpulver zunächst mit Wasser zu einem Teig angeknetet und dann erst mit dem heißen Teer zusammengebracht werden. Infolge einer eigentümlichen Adhäsionserscheinung verdrängt der Teer aus der Mischung das Wasser, so daß dieses nach Beendigung des Prozesses einfach abgegossen werden kann. Die Masse wird dann auf Blechen getrocknet und mittels Siebe gekörnt. Noch subtiler ist das „Homogenisieren“, welches dem obenerwähnten Carbonisieren des Rußes nachgebildet ist und darin besteht, daß das bereits einmal gemischte und gebrannte Material vermahlen, neuerdings mit Teer gemischt und wieder gebrannt und dieser Prozeß 2—4mal wiederholt wird (mineralisierte Dochtmassen, Mischungen für Mikrophonkohlen).

Die Tabelle 2 auf S. 378 gibt Beispiele von Mischungen für mineralisierte Kohlen.

d) Pressen. Die Formgebung der gemischten Masse geschieht zumeist in 2 Operationen: Zunächst wird das Material in die Form zylindrischer Stücke („Ballen“ oder „Patronen“) gebracht, die in die Massezylinder derjenigen hydraulischen Pressen passen, in denen die Masse ihre definitive Form erhält; die Herstellung der Patronen erfolgt entweder mittels stehender hydraulischer Strangpressen, sog. „Vorpressen“ (der von diesen kommende dicke Kohlenstrang wird in Stücke gleicher Länge zerschnitten), oder mittels Stampfwerke (welche direkt Patronen von gewünschten Dimensionen liefern); bei der Fabrikation sehr großer Elektroden umgeht man die Herstellung der Patronen ganz und stampft die Masse direkt in die Preßzylinder ein. Auf das „Vorpressen“ folgt als zweite Operation das „Fertigpressen“; es wird bei der Lichtkohlenfabrikation zumeist in liegenden hydraulischen Pressen vorgenommen; der Massezylinder und besonders das Mundstück sind mit Dampf heizbar; zur Herstellung von Dochtkohlen, Kohlenröhren und ähnlichen Formen die im Innern einen Kanal besitzen, wird in die Mundstücke der Pressen ein entsprechend geformter Dorn eingesetzt. Die Füllung des Dochtkanals mit der Dochtmasse geschieht meist erst nach Glühen der Kohlenkörper. Zur Fabrikation großer Elektroden benutzt man sowohl liegende wie stehende Pressen; die ersteren sind bequemer zu bedienen und zu reparieren; die letzteren bieten den Vorteil, daß der dicke Kohlenstrang weniger leicht deformiert wird oder Risse bekommt (s. Abb. 233). Die für den Preßbetrieb erforderlichen Pumpen werden ebenfalls bald liegend, bald stehend gebaut. Der angewendete Druck beträgt meist 200 bis 400 *Atm.* Wesentlich höhere Drucke anzuwenden, ist kaum empfehlenswert, da die erzielte Verbesserung der Produkte durch die Erschwerung und Verteuerung des Betriebs mehr als kompensiert wird. Spezialfirmen für den Bau von Pressen für die Kunstkohlenfabrikation sind F. PEMSEL, Nürnberg, und die GESELLSCHAFT FÜR HYDRAULIK, Wien. Die aus den Pressen hervortretenden Kohlenstränge werden in Stücke gewünschter Länge zerschnitten. Auf diese Weise lassen sich nur Kohlen von zylindrischer oder prismatischer Gestalt erzeugen. Kohlenkörper von anderer Beschaffenheit müssen in geschlossenen Formen (jedes Stück für sich) gepreßt

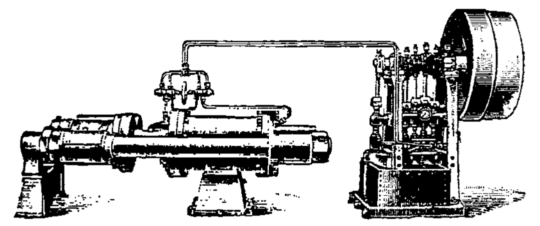


Abb. 233. Horizontale Strangpresse für Licht- und Batteriekohlen mit hydraulischer Pumpe. Von F. PEMSEL, Nürnberg.

Tabelle 2. Mischungen für „mineralisierte" Kohlen.

Art der Kohle		Menge der Bestandteile in Prozenten: Kohle	Fluorcalcium	Fluorstrontium	Cerfluorid	Sonstige Zusätze	Wasserglas	Teer	Anmerkung	
Flammbogenkohle	Mantel	100	—	—	—	—	—	mit Teer	Reinkohle, am besten aus Ruß	Zusammensetzung im gebrannten Zustande[1]
	Docht für reinweißes Licht	48	—	—	42	—	10	ohne Teer	—	
	„ „ perlweißes „	45—50	6—12	—	28—35	—	8—10	„ „	—	
	„ „ gelbes „	45—50	42—46	—	—	Natriumfluorid in kleiner Menge	8—10	„ „	—	
	„ „ rotes „	45—50	—	42—46	—	—	8—10	„ „	—	
Kinoscheinwerferkohle	Mantel	$99\frac{1}{2}$	—	—	—	$\frac{1}{2}$ Borsäure	—	mit Teer	Negativ: Homogenkohle verkupfert	
	Docht	40—50	—	—	50—60	—	Kaliwasserglas	—	—	
Kinointensivkohle	Mantel	$89\frac{1}{2}$	—		10	$\frac{1}{2}$ Borsäure	—	mit Teer	Negativ: Homogenkohle verkupfert	
	Docht	40	—	—	60	—	—	„ „	—	
Karburitballen zur Aufkohlung des Stahlbades		50	—	—	—	50 Eisendrehspäne	—	„ „	—	
Kupferkohlenbürste		50	—	—	—	50 Kupferpulver	—	„ „	—	
Bronzekohle		5—25 Graphit	—	—	—	75—95 Kupferpulver	—	—	Ohne Bindemittel legiert	Ungebrannte Mischung
Dämpfungskolben		50 Graphit	—	—	—	40 Kupferpulver, 10 Schellack	—	—	Wird nicht gebrannt	
Kohlenwiderstand		25,5 Ruß, 25,5 Retortenkohle	—	—	—	Carborund 25,5	—	23,5	Spez. Widerstand etwa 100 Ohm	
Kohlenwiderstand		50 Graphit	—	—	—	Kaolin 50	—	—	Spez. Widerstand etwa 800 Ohm	

[1] Aus der gebrannten Mischung läßt sich annähernd die ursprüngliche Mischung in folgender Weise berechnen: Sind P_1, $P_2 - P_n$ die Prozentgehalte in der gebrannten Kohle, darunter P_1 der Prozentgehalt an Kohle selbst, ferner p_1, $p_2 - p_n$ die Prozentgehalte in der ungebrannten Kohle, darunter p_1 der Gehalt an Kohle selbst, p_n der Gehalt an Teer, den man zu 25 – 30% veranschlagen kann, ist endlich p die Menge der aus dem Teer zurückbleibenden Kohle (etwa 25 – 30%), so ist:

$$p_1 = \left(1 - \frac{p_n}{100} + \frac{p\,p_n}{100^2}\right)P_1 - \frac{p\,p_n}{100} \qquad p_2 = \left(1 - \frac{p_n}{100} + \frac{p\,p_n}{100^2}\right)P_2 \text{ u. s. w.}$$

Bei Wasserglasmischungen läßt sich die Rechnung genau durchführen: Behalten die obigen Buchstaben ihre Bedeutung bei, bloß mit dem Unterschiede, daß P_n den Prozentgehalt an wasserfreiem Wasserglas in der getrockneten oder gebrannten Kohle, p_n den Prozentgehalt an Wasserglaslösung in der ursprünglichen Mischung und p die Konzentration der Wasserglaslösung bedeutet, so ist:

$$p_1 = P_1 \Big/ \left(1 - \frac{P_n}{100} + \frac{P_n}{p}\right) \text{ u. s. w.} \qquad p_n = \frac{100\,P_n}{p} \Big/ \left(1 - \frac{P_n}{100} + \frac{P_n}{p}\right).$$

p liegt gewöhnlich zwischen 25 und 31%.

werden. Derartige Formen sind natürlich zerlegbar und werden aus Stahl oder Phosphorbronze hergestellt. Die Pressung erfolgt auch mit hydraulischen, sog. Flach- oder Blockpressen. Das Vorpressen entfällt, die Kohlenmasse wird in gewogenen Portionen in Pulverform in die Formen eingefüllt und, was besonders bei der Erzeugung von dünnen Kohlenkörpern, wie großen Bürstenplatten unter 12 *mm* Dicke u. dgl., nötig ist, mit einem Spatel möglichst gleichmäßig verteilt. Für die Fabrikation von Kohlenzylindern für LECLANCHÉ-Elemente verwendet man halbautomatische Spindelpressen. Viele Kohlenkörper erhalten übrigens ihre endgültige Gestalt erst nach dem Pressen durch Bearbeitung auf Drehbänken, Bohr- und Schleifmaschinen oder durch Handarbeit (unter Zuhilfenahme von Schablonen).

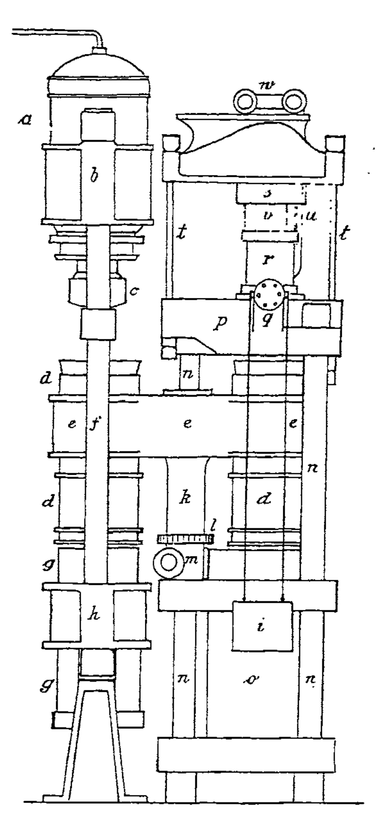


Abb. 234. Große Vertikalpresse mit Stampfwerk für Elektroden.

a Zylinder des Stampfwerkes; *b* Lager des Stampfwerkes; *c* Stempel des Stampfwerkes; *d* Massezylinder; *e* Lager der Massezylinder; *f* Kolonne des Stampfwerkes; *g* Hydraulischer Zylinder für das Stampfwerk; *h* Lager desselben; *i* Balanciergewicht; *k* Führungsteil, fest verbunden mit *e*, drehbar um *n*; *l* Zahnrad; *m* Gleitrollen; *n* die 3 Kolonnen der hydraulischen Presse (in der Abb. nur 2 sichtbar); *o* Wasserzylinder; *p* Kopfteil der Presse; *q* Ansatz zur Bewegung des Mundstücks; *r* Mundstück; *s* Tragvorrichtung; *t* 4 kleine Kolonnen (in der Abb. nur 2 sichtbar); *u* Ketten zur Hebung des Mundstückes; *v* Führungszylinder; *w* Laufkatze.

e) Glühprozeß. Nach dem Pressen werden alle Kohlenkörper einem Glühprozeß unter Luftabschluß unterworfen. Eine Kohle, die nicht wenigstens auf Rotglut erhitzt war, leitet den Strom so gut wie gar nicht; je höher die Glühtemperatur gesteigert wird, desto dichter und besser leitend wird die Kohle; solche hocherhitzte Kohlen sind durch graue (nicht schwarze) Farbe, große Festigkeit, ziemliche Härte und metallischen Klang beim Aufwerfen charakterisiert. Bei sehr hohen Temperaturen (im elektrischen Ofen) geht die Kohle in Graphit über. Da die Kohlenkörper unter Luftabschluß geglüht werden müssen, pflegt man sie in zylindrische Büchsen (sog. Tiegel) oder in eingebaute abgeschlossene Kästen einzusetzen und derart in feinkörniges Kohlenmaterial einzubetten, daß sie allseits vor Luftzutritt geschützt sind. Vorteilhaft verwendet man als Füllmaterial grobgemahlenen Anthrazit oder Petrolkoks, wodurch man sich eine separate Entgasung dieser Materialien erspart (s. o.). Andere Einbettungsmittel, wie Schamottepulver und feiner Quarzsand, bieten erfahrungsgemäß keine Vorteile. Die Tiegel werden oft in den Kohlenfabriken selbst hergestellt. Für sehr große Elektroden sind statt der Tiegel aus feuerfestem Material gemauerte Caissons im Gebrauch.

Von den vielen Ofenkonstruktionen, die man für das Glühen der Kohlen in Anwendung gebracht hat, haben sich am besten bewährt der Ringofen von F. MEISER (Nürnberg) und der Kammerringofen von G. MENDHEIM (München), der in der keramischen Industrie (s. Tonwaren) eine wichtige Rolle spielt; weniger häufig verwendet man Öfen nach Art der SIEMENSschen Regenerativöfen; die Konstruktionen mit direkter Feuerung sind aufgegeben.

Der MEISERsche Ofen ist ein in die Erde gebauter Gasringofen. Die einzelnen Kammern sind, wie Abb. 235 zeigt, durch abhebbare Gewölbe *a* abgedeckt. Die Heizgase treten aus dem Generator *b* in den Gaskanal *c*, der in der Mitte des Ofens angeordnet ist, und können nach Bedarf durch Aufsetzen von eisernen Überführungen *d* der im Feuer befindlichen Kammer zugeführt werden. In diesem Falle strömen die Gase in die Kanäle *e* und treten durch die Schlitze *f* in das Innere der Kammer, wo sie mit der vorgewärmten Verbrennungsluft zusammentreffen und verbrennen. Diese

Verbrennungsluft tritt, entfernt vom Eintritt der Gase, bei derjenigen Kammer *g* ein, welche bereits abgekühlt ist, indem man dort einen Deckel *h* lüftet, der die Gaskanäle dieser Kammer abdeckt. Die Verbrennungsluft durchströmt dann, angesaugt durch den Kaminzug, die bereits abgebrannten Kammern *i* und verbrennt in der Brennkammer *l* das dort zugeleitete Gas. Die Rauchgase strömen dann weiter durch die erst gefüllten Kammern, wärmen deren Inhalt vor und ziehen in Kammer *k* durch den Rauchabzug *p* und das in diesem gezogene Ventil *m* in den Rauchkanal *n*, der die Gase in den Kamin führt.

Die zu brennenden Elektroden werden in Muffeln *o* eingesetzt, die in die Kammern eingemauert sind, was nach Abnehmen des abhebbaren Gewölbes *a* möglich ist. Die aus den Elektroden beim Brennprozeß entstehenden Dämpfe und Gase können gesammelt und weiter verwertet werden.

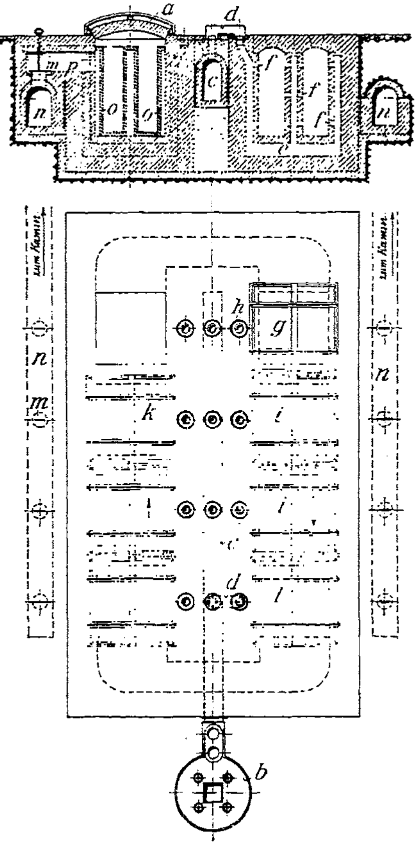


Abb. 235. MEISER-Ofen zum Brennen von Elektroden.

Der Ofenbetrieb erfordert große Sorgfalt. Den Gang der Temperatur kontrolliert man am besten mit registrierenden

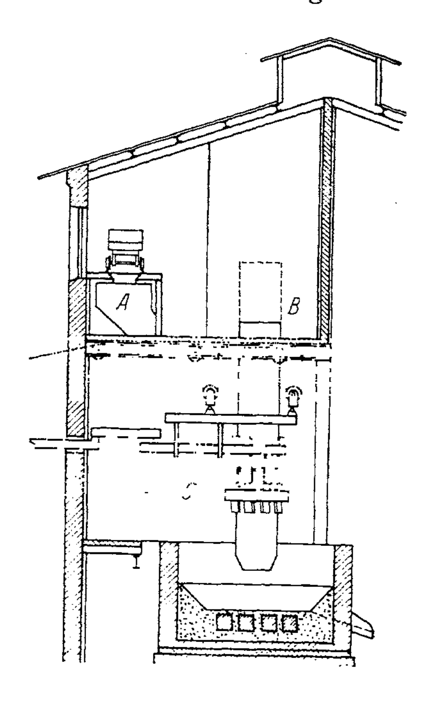


Abb. 236. Ofen mit SÖDERBERG-Elektrode. *A* Heizkammern für die Elektrodenmasse; *B* Stampfraum für die Elektrode; *C* Ofenraum.

CHATELIERschen Pyrometern; häufig benutzt man zur Konstatierung der Maximaltemperatur SEGERsche Kegel (s. Tonwaren). Das Anheizen der Ware, bis keine Teerdämpfe[1] mehr entweichen, muß langsam und vorsichtig geschehen (Dauer 2—3 Tage); nun steigert man während 2—3 Tage die Temperatur bis zu dem gewünschten Maximum, das man 1—2 Tage (je länger, desto besser) erhält, worauf das Abkühlen beginnt, das 4—6 Tage in Anspruch nimmt. Eine Charge dauert also 9—14 Tage; bei Generatorgasfeuerung erreicht man Temperaturen von 1400 bis 1600°, bei Wassergasfeuerung noch etwas höhere.

Völlig abweichend und eigenartig ist der Brennprozeß bei dem SÖDERBERGschen Dauerelektrodensystem (Ztrbl. d. Hütten- u. Walzwerke **30**, 19 ff. H. [1926]). Die Dauerelektrode wird in demselben Ofen, in welchem sie gebraucht wird, hergestellt und

[1] Beim Glühen entweichen etwa $^2/_3$ des den Kunstkohlen zugesetzten Teers zum Teil in Dampfform durch den Schornstein, und der im Teer steckende Heizwert geht verloren. Im *D. R. P.* 281 781 von MENDHEIM, München, ist eine Ofenkonstruktion angegeben, bei der die aus dem Brenngut während des Brennens entweichenden Teerdämpfe aufgefangen und zur Beheizung des Brennofens verwendet werden.

gebrannt und kann ohne Unterbrechung jahrelang benutzt werden. Sie besteht aus einem Metallmantel besonderer Ausführung, in den oben die Elektrodenmasse eingestampft wird; der Metallmantel gibt der Elektrode die gewünschte Form und überträgt zugleich die JOULEsche Wärme des elektrischen Stromes sowie die aus dem Ofen abströmende Wärme auf die Kohlenmasse, die dadurch gebrannt und elektrisch leitend wird. In dem Maße, wie die Kohlenelektrode im Ofen verbrennt und tiefer sinkt, wird oben neues Elektrodenmaterial aufgestampft, so daß sich der Preß- und Glühprozeß sowie der Verbrauch an einem und demselben Stück kontinuierlich vollziehen. Als Vorzüge dieses Verfahrens werden unter anderem angegeben: bruchfreies Arbeiten, Vermeidung von Elektrodenresten sowie der Anstückelung und Auswechslung der Elektroden, Verringerung des Elektrodenverbrauches, der Spannungs- und Wärmeverluste u. s. w. Abb. 236 gibt die Anordnung der SÖDERBERG-Elektrode in einem elektrischen Ofen schematisch wieder.

Der für die Herstellung der Elektrode benutzte Anthrazit wird entweder in einem einfachen elektrischen Ofen, Abb. 237, oder in Retorten calciniert. Das calcinierte Produkt wird unter Zusatz von Koks zerkleinert, mit einem heißen Gemisch von Teer und Pech gemischt und heiß in den Metallmantel der SÖDERBERG-Elektrode eingestampft. Da die Elektrodenmasse sich nur bei 90 – 100° homogen einstampfen läßt, so ist in Abb. 236 noch eine Heizkammer *A* zum Erwärmen der Elektrodenmasse vorgesehen, *B* ist der Stampfraum für die Elektrode und *C* der eigentliche Ofenraum.

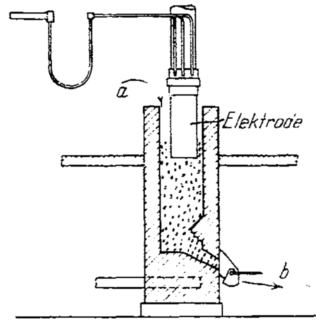


Abb. 237. Elektrischer Ofen zum Calcinieren von Anthrazit für die SÖDERBERG-Elektrode nach DET NORSKE AKTIESELSKAB FOR ELEKTROKEMISK INDUSTRI, Oslo. *a* Eintritt des Anthrazites; *b* Austritt des calcinierten Anthrazites.

Ausführlichere Angaben finden sich unter Calciumcarbid (Bd. **II**, 770), wo auch durch Abb. 300 die obere Plattform eines mit SÖDERBERG-Elektroden arbeitenden Carbidofens dargestellt ist.

In neuerer Zeit gewinnt das Glühen der Kohle im elektrischen Ofen sehr an Bedeutung, insbesondere für die Herstellung von Elektroden und Kohlenbürsten. Die elektrisch zu glühenden Kohlen müssen vorher auf gewöhnliche Weise gebrannt sein. Zuerst haben GIRARD und STREET (*F. P.* 230 341 [1893]) das Verfahren der „Elektrographitierung" angewendet. Die Kohlenkörper (u. zw. solche von relativ geringen Dimensionen) werden durch einen Ofen mit röhrenförmigem und mit einem indifferenten Gas gefülltem Innenraum durchgeschoben; sie bilden den einen Pol. In das Innere des Ofens ragen senkrecht zu seiner Längsachse Kohlenelektroden, die mit dem anderen Pol der Stromquelle verbunden sind, so daß sich zwischen ihnen und den zu erhitzenden Kohlenkörpern Lichtbogen ausbilden, die auch durch entsprechende Anordnung von Solenoiden zum Kreisen gebracht werden können. Durch diese Lichtbogenflammen werden nun die Kohlenkörper durchgeschoben und je nach der Dauer der Einwirkung mehr oder weniger vollständig in Graphit umgewandelt. Während das beschriebene Graphitierungsverfahren auf der Erhitzung im Lichtbogen beruht, verwendet ACHESON zu gleichem Zweck die Widerstandserhitzung. Wesentlich für sein Verfahren ist, daß die zu behandelnde Kohle nicht völlig rein ist, sondern carbidbildende Elemente (Silicium, Aluminium, Calcium) enthält. Nach dem *A. P.* 702 758 werden die zu graphitierenden Kohlenkörper parallel zueinander, aber senkrecht zur Längsachse des Ofens in ein ziemlich schlecht leitendes Material, zerkleinerten Koks, eingebettet (Abb. 238 auf S. 382). Im Anfang verbraucht der Ofen 1400 *Amp.* bei 200 *V* Spannung; die Stromstärke steigt in dem Maße, wie infolge der Graphitbildung der Widerstand sinkt; der Prozeß ist nach etwa 24^h zu Ende, wenn die Spannung auf etwa 60 *V* gesunken und die Stromstärke auf 900 *Amp.* gestiegen ist.

Das GIRARD-STREETsche Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Kohlenbürsten; je nach dem Grade der Graphitierung hat man es in der Hand, härtere und schlechter leitende oder weichere, besser leitende Kohlen zu fabrizieren.

Das ACHESON-Verfahren ist besonders für die Herstellung von Elektroden wichtig. Diese bewähren sich vorzüglich bei der Alkalichloridelektrolyse, bei der elektrolytischen Gewinnung von Kupfer, Zink, Nickel aus Chloridlösungen, wobei sie die 4–7fache Lebensdauer gewöhnlicher Kohlen aufweisen; in stark oxydierenden Elektrolyten (Chloraterzeugung, Abscheidung von Metallen aus Sulfatlösungen) halten

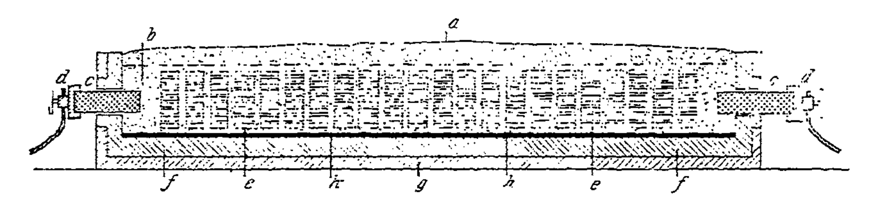


Abb. 238. Elektrischer Ofen nach ACHESON (*A. P.* 702 758, *D. R. P.* 133 592) zur Graphitierung von Elektroden.
a Koks-Sand-Gemisch; *b* Koksgrieß; *c* Kohlenelektroden zur Zuführung des Stromes; *d* Polklemmen; *e* zu graphitierende Elektroden; *f* feuerfestes Ofenfutter; *g* gewöhnliches Mauerwerk; *h* 2,5 *cm* dicke Carborundschicht.

sie sich weniger gut. Vorzüglich haben sie sich auch zu elektrothermischen Zwecken bewährt. Zur Charakterisierung der ACHESON-Elektroden und der gewöhnlichen Kohlenelektroden seien folgende Vergleichsdaten (nach BLIEMEISTER, RUSS und der ACHESON GRAPHITE CO.) angeführt:

	Gute Kohlenelektrode	ACHESON-Elektrode
Scheinbares *spez. Gew.*	1,5–1,6	1,53–1,63
Wahres *spez. Gew.*	1,8–2	2,25
Asche	2,5–11%	0,5–1,5%
Härte (nach MOHS)	3–5	1
Spezifische Wärme bei 100°	0,18–0,22	0,21
Wärmeleitungsfähigkeit in *Cal./h*	0,24	2,4 (?)
Oxydationstemperatur in Luft	370–435° C	640° C
Spezifischer Widerstand in Ohm mm^2/m	45–100	8–15
Zulässige Stromdichte in $Amp./cm^2$ je nach dem Querschnitt	5–10	15–25
Verhältnis der Querschnittsflächen für gleichen Spannungsverlust bei gleicher Länge	3,87	1
Verbrauch in *kg* pro 1000 *kWh* (im Stahlofen)	20–25	8,5
Zugfestigkeit in der Längsrichtung kg/cm^2	70–100	60–75
Preis in Mark pro 100 *kg*	33	170–200

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die ACHESON-Elektroden folgende Vorzüge gegenüber den gewöhnlichen Kohlenelektroden zeigen: höheres Leitungsvermögen und daher größere elektrische Belastungsfähigkeit, größere Widerstandskraft gegen thermische Einflüsse, geringeren Gehalt an mineralischen Verunreinigungen und wesentlich kleinere Härte, die eine leichte Bearbeitbarkeit der fertigen Kohlekörper zur Folge hat. Als Nachteile sind nach BLIEMEISTER (Ztrbl. d. Hütten u. Walzwerke 33, Nr. 33 [1926]) anzusehen: das hohe Wärmeleitungsvermögen und die dadurch verursachte starke Erhitzung der Elektroden, die zu großen Wärmeverlusten führt, ferner der hohe Preis. In Übereinstimmung damit steht eine Mitteilung von ANTHONY und BICHMANN, Hamburg, daß gegenwärtig der Verbrauch an ACHESON-Elektroden für elektrothermische Zwecke zurückgeht, daß aber für elektrolytische Zwecke der Elektrographit wegen der hohen elektrischen Belastungsfähigkeit und chemischen Widerstandskraft nach wie vor bevorzugt wird. Auch der Import des ungeformten ACHESON-Rohgraphites ist im Steigen.

f) Fertigstellung. Die aus den Öfen genommenen „gebrannten" Kohlen müssen sortiert werden, da immer ein gewisser Prozentsatz fehlerhafter Stücke sich darunter befindet. Häufig auftretende Fehler sind: 1. Verkrümmung oder Verziehung;

2. Querrisse; 3. Längsrisse; 4. Flecke. Fehler der ersten und zweiten Art machen die Kohlenkörper meist zum Ausschuß; feine Längsrisse sind bei Lichtkohlen belanglos, überhaupt bei größeren Stücken kaum ganz zu vermeiden; glänzende Flecke, von Teerkoks herrührend, deuten auf ungleichartige Beschaffenheit der Masse.

1. Die Lichtkohlen erfordern zu ihrer Fertigstellung noch eine ganze Reihe von Manipulationen. Außer dem bereits erwähnten Sortieren, welches bei Lichtkohlen mittels eigener Maschinen durchgeführt wird, ist noch das Abschneiden der Kohlenstäbe auf die gewünschte Länge, das Abschleifen der Basis und Zuschleifen der Spitze vorzunehmen. Die beiden letztgenannten Arbeiten werden entweder von Hand aus auf Schmirgel- oder Carborundscheiben oder auf automatisch arbeitenden Spitzmaschinen durchgeführt. Manche Fabriken ziehen es vor, die Lichtkohlen im ungebrannten Zustande abzuschneiden und zu spitzen. Bei Dochtkohlen (s. o.) folgt nun das Einpressen des Dochtes entweder mit Spindelpressen für Handbetrieb oder mit automatisch arbeitenden Spezialmaschinen. In manchen Fällen werden, um den Widerstand langer, dünner Stäbe herabzusetzen, noch feine Metalldrähte aus Kupfer, Messing oder Zink in die Kohlen eingezogen, u. zw. entweder in den Dochtkanal oder in eine zweite feine Bohrung der Kohle (GEBR. SIEMENS, *D. R. P.* 169 547, 181 763, 185 498, 190 798; PLANIAWERKE, *D. R. P.* 181 016; KÖRTING & MATTHIESEN, *D. R. P.* 150 956, 170 875). Auch hierzu hat man eigene Maschinen (HENRION, *D. P. a.* 65207 [1914]).

Dem gleichen Zweck wie die Metalladern dient die Verkupferung der Kohlen, die sich galvanisch leicht ausführen läßt. Endlich findet bei manchen Lichtkohlen eine Imprägnierung mit Salzlösungen statt (s. Tabelle 2). Seit der Einführung von Metallfadenglühlampen von hoher Kerzenzahl ist die Verwendung des Bogenlichtes sehr zurückgegangen; der Grund hierfür liegt nicht in einer besseren Lichtausbeute, sondern in dem geringeren Preise der Glühlampen und dem Wegfall der bedeutenden Wartungs- und Instandhaltungskosten. Man verwendet heute Bogenlampen hauptsächlich für Kino- und andere Projektionsapparate, für Theaterbeleuchtung, Scheinwerfer und Leuchttürme.

In der folgenden Übersicht sind die gebräuchlichsten Arten von Lichtbogenkohlen zusammengestellt (s. Elektrische Beleuchtung):

I. Reinkohlen (s. auch Tabelle 1).

1. Dochtkohlen für Gleichstrom. Beste Sorte aus Ruß, mindere Sorten aus Retortenkohle oder Petrolkoks.
2. Homogenkohlen für Gleichstrom. Ebenso.
3. Dochtkohlen für Wechselstrom. Ebenso.
4. Homogenkohlen für Dauerbrandlampen. Reine Rußkohle, scharf gebrannt.
5. Scheinwerferkohlen. Obere positive Kohle bisweilen mit sternförmigem Querschnitt und gewöhnlichem Docht; untere Kohle reich an Graphit oder mit einem stark verkupferten, stabförmigen Einsatz.

II. Mineralisierte Kohlen (s. auch Tabelle 2).

1. Kohlen vom BREMER-Typus. Mineralsubstanz im eigentlichen Kohlenkörper verteilt; gewöhnlicher Docht; für V-förmig abwärts gerichtete Kohlen.
2. Flammbogenkohlen. Eigentlicher Kohlenkörper aus Reinkohle; Mineralsubstanz im Docht; Querschnitt des letzteren relativ klein; für V-förmig abwärts gerichtete Kohlen.
3. Metalladerkohlen. Wie 2., nur mit einem eingezogenen dünnen Metalldraht.

III. Lichtbogenkohlen für elektrische Schweißung. Homogen, meist Reinkohlen, seltener ein Magnetitzusatz.

Gewöhnlich schaltet man die Bogenlampen zu 2 oder 3 hintereinander bei einer Netzspannung von 110 *V*; die gebräuchlichsten Stromstärken sind 6–12 *Amp.*, die entsprechenden Kohlendurchmesser bei Reinkohlen 16–20 *mm* für die Docht-, 9–12 *mm* für die Homogenkohlen, bei Effektkohlen ebenfalls 9–12 *mm*; der stündliche Abbrand beträgt bei Reinkohlen 12–16 *mm*, bei Effektkohlen 65–80 *mm*, bei Dauerbrandkohlen 2–4 *mm*. Für spezielle Zwecke werden auch Kohlen mit sehr kleinem Durchmesser (bis zu 5 *mm*) hergestellt (für kleine Bogen- und Dauerbrandlampen); für Scheinwerfer und Leuchtfeuer hingegen geht man bis zu 50 *mm* Durchmesser. Die Längen betragen bei Reinkohlen meist 180–300 *mm*, bei Effektkohlen 300–500 *mm*.

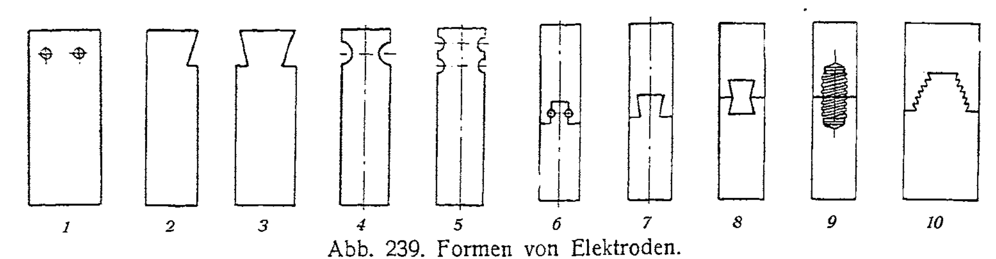


Abb. 239. Formen von Elektroden.
1–5 verschiedene Kopfformen; *6* Verbindung durch Falz mit 2 Bolzen; *7* Verbindung durch schwalbenschwanzartigen Falz; *8* Verbindung durch einen doppelkeilartigen Nippel; *9* Verbindung durch einen Schraubennippel (*D. R. P.* 247 355); *10* Verbindung durch konische Verschraubung. (Nach Zeichnungen der RÜTGERSWERKE A. G., PLANIAWERKE.)

2. *Die Elektroden* (Abb. 239) sind nach der Beseitigung des Ausschusses, der neuerdings vermahlen wird, in der Regel fertige Handelsware. In manchen Fällen sind noch weitere Ergänzungsarbeiten nötig, die häufig aber erst an der Stätte des Verbrauches ausgeführt werden; dahin gehören: Anbringung von Bolzen, Metallansätzen oder Metallangüssen zum Zweck der Stromzuführung, die mit möglichst geringem Übergangswiderstand erfolgen soll, um Stromverluste und Glühendwerden der Elektroden an den Kontaktstellen zu vermeiden, weshalb man auch häufig mit Wasser gekühlte Metallfassungen anwendet (*D. R. P.* 245 629 und *D. R. P.* 402 867 mit *Zus. P.* 426 584 der PLANIAWERKE); weiter die Zusammensetzung größerer Kohlenkörper aus mehreren Stücken, wie es besonders bei elektrographitischen Kohlen nötig ist, die nicht in sehr großen Dimensionen hergestellt werden können; die Verbindung erfolgt entweder derart, daß die einzelnen Stücke mit Gewinden bzw. Muttergewinden versehen und direkt miteinander verschraubt werden (*D. R. P.* 247 355) oder daß man schrauben- oder doppelkeilartige Nippel in die entsprechend gestalteten Elektrodenenden unter Anwendung eines geeigneten Kittes einschraubt oder einschiebt, oder dadurch, daß die plattenförmigen Stücke gelocht und mit Ebonitschrauben verbunden werden (SOC. LE CARBONE), oder dadurch, daß die mit Nut und Feder versehenen Platten aneinandergefügt und in Rahmen von chemisch indifferentem Material (Glas, Ebonit) eingesetzt werden; endlich gehört hierher die Anbringung von Überzügen besonders zu dem Zweck, der allzuraschen Oxydation der Kohle in den elektrischen Öfen vorzubeugen; da Überzüge nur schwer festhaften, werden sie entweder aufgeschmolzen oder mittels geradliniger oder schraubenförmiger Nuten befestigt, oder in die noch weiche Kohle vor dem Brennen eingewalzt oder eingepreßt. Nach dem Verfahren der PLANIAWERKE (*D. R. P.* 444 004) werden in die Elektroden Metallstifte in entsprechenden Entfernungen eingebracht und diese untereinander mit Draht verbunden, um die Schutzmasse festzuhalten. Je nach dem Zweck der Elektrode kann der Überzug aus Calciumcarbid, Carborund, Aluminiumoxyd, Magnesia, Kaolin, metallischem Eisen u. dgl. bestehen. Man kann heute Kohlenelektroden von sehr bedeutenden Dimensionen herstellen (zylindrische bis zu 80 *cm* Durchmesser und 3 *m* Länge, prismatische vom Querschnitt 60 × 60 *cm* und 2 *m* Länge).

3. Die Fertigstellung der *Batteriekohlen* beschränkt sich zumeist auf das Abschleifen von Unebenheiten und Paraffinierung oder Asphaltierung des die Klemme tragenden Kopfes. Der Zweck dieser Überzüge ist, das capillare Emporsteigen der Salze und die dadurch bewirkte Korrosion der Klemmen zu verhindern.

4. *Dynamobürsten* und *Mikrophonkohlen* werden, da sie genau dimensioniert sein müssen, mit Hilfe von Schablonen auf feinen Schmirgelscheiben abgeschliffen und poliert, wobei graphithaltige Kohlen einen schönen Glanz erhalten. Schleifkontakte werden auch häufig verkupfert (Abb. 240 und 241) und mit Anschlußarmaturen aus flexiblen Kupferbändern, Kabelschuhen u. s. w. versehen. Die Firma C. CONRADTY erzeugt in neuerer Zeit Kohlenschleifbügel für elektrische Bahnen;

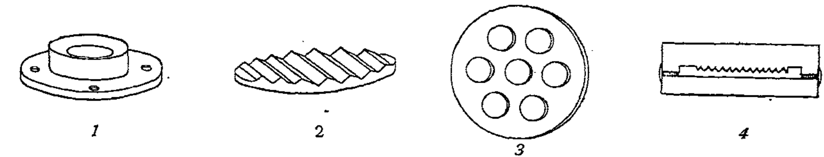


Abb. 240. *1–3* Mikrophonkohlen; *4* Blitzschutzkohle.

es sind dies 3kantige Kohlenprismen mit abgerundeten Kanten und einer zylindrischen Bohrung; die Drehachse ist exzentrisch gelagert.

5. *Kohlenwiderstände* in Stab- oder Röhrenform werden ähnlich wie Lichtkohlen fertiggestellt; um sie vor Oxydation bei der Erhitzung zu schützen, umgibt man sie mit Kohlenpulver oder schließt sie in evakuierte Gehäuse ein oder überzieht sie mit Email; auch können sie an den Kontaktstellen verkupfert werden; man benutzt aber sowohl für Mikrophone wie für elektrische Heizapparate auch Kohle in Grieß- oder Körnerform. Ein derartiges Material aus einem Gemisch von Kohle, Carborund und Kaolin war unter dem Namen Kryptol (*D. R. P.* 156360) eine Zeitlang für elektrische Widerstandsöfen zum Haus- und Laboratoriumsgebrauch in Verwendung. Ähnliche Produkte erhält man durch Mischen von Graphit oder Kohle mit Ton oder von Graphit mit Alundum (geschmolzener Tonerde) und Schamotte (*D. R. P.* 213612). Auch das Silundum gehört hierher, das nach dem BÖLLINGschen Verfahren (*D.R.P.* 183133 und 183134) dadurch erzeugt wird, daß die betreffenden gepreßten Kohlenkörper in einem Bette von siliciumdampfbildenden Stoffen auf 1600–1900° erhitzt werden.

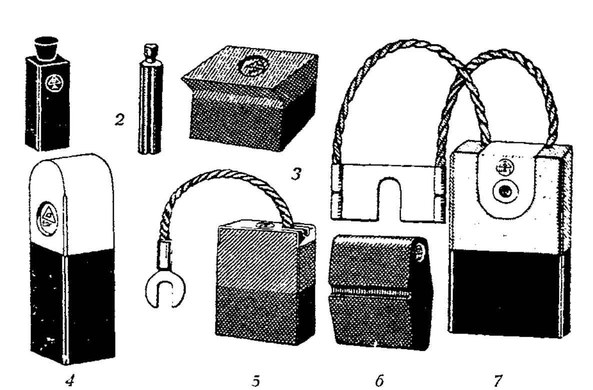


Abb. 241. Dynamobürsten (Schleifkontakte).
1 Kohlenbürste für Auto-Zündmagnet; *2* Kohlenbürste für Staubsauger- oder Ventilatormotor; *3* SSW-Motorbürste in Kohle, Graphit und Bronze; *4* Bronzebürste für Schleifring; *5* AEG-Industrie-Motor-Graphitbürste; *6* SSW-Motor-Kohlenbürste; *7* AEG-Generator-Kohlenbürste.

6. Es sei noch bemerkt, daß man aus Kohle auch noch einige *andere technische Artikel* fabriziert, so z. B. Kohlen zum Carbonisieren der Kohlenfäden für Glühlampen, Kontaktkohlen für Schalt- und Regulierapparate, Pumpenkolben für Bremszylinder von Regulierwerken und Kohlenringe zur Dampfabdichtung bei Dampfturbinen.

Die Qualität der fertigen Kohlenkörper hängt naturgemäß von der Güte der verwendeten Rohmaterialien, der Sorgfalt der Fabrikation und besonders der Dauer und Stärke des Glühens ab. Je nach der Verwendungsart wird auf die eine oder andere Eigenschaft des fertigen Fabrikats besonderes Gewicht zu legen sein. In der Tabelle 3 sind zahlenmäßige Daten über Aschengehalt und einige physikalische Eigenschaften elektrischer Kohlen enthalten.

Kunstkohlenfabriken. Ihre Zahl ist nicht groß, wie bei einer Spezialindustrie nicht anders zu erwarten ist. Die meisten beschäftigen sich nur mit der Herstellung von Dynamobürsten. Nur wenige erzeugen gleichzeitig noch Batteriekohlen und Elektroden, da viele Elektrodenverbraucher ihre Elektroden selbst herstellen bzw. durch Einführung der SÖDERBERG-Elektrode von Lieferanten unabhängig geworden sind.

Auch die Lichtkohlenfabrikation ist stark zurückgegangen, seit die Straßenbeleuchtung der Metallfadenlampe überlassen ist. Auch hier bestreiten nur wenige Fabriken den hauptsächlich für Film- und Kinoindustrie verwendeten Bedarf.

Deutschland: SIEMENS-PLANIAWERKE AKT. GES. FÜR KOHLEFABRIKATE, Berlin-Lichtenberg; GES. FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., Duisburg-Meiderich; C. CONRADTY, Nürnberg; DR ALBERT LESSING, Nürnberg; RINGSDORFF-WERKE A. G., Mehlem a. Rh. (nur Kohlenbürsten); SCHUNK, & EBE, Frankfurt a. M.

Jugoslawien: KRAINISCHE INDUSTRIE-GESELLSCHAFT, Jesenice-Fuzine.
Italien: SOCIETA ITALIANA DEI FORNI ELETTRICI E DELL'ELETTROCARBONIUM, Mailand.
Spanien: COMPANIA FABRIL DE CARBONES ELÉCTRICOS, Barcelona.
Frankreich: SOCIÉTÉ FRANÇAISE DES ELECTRODES, Vénissieux b. Lyon; SOCIÉTÉ FRANÇAISE DES ELECTRODES DE LA SAVOIE, Notre Dâme de Briançon; COMPAGNIE LORRAINE DE CHARBONS POUR L'ELECTRICITÉ, Paris; LE CARBONE, SOC. AN., Gennevilliers.
England: ELECTRODE MFG. CO., Sheffield; THE MORGAN CRUCIBLE CO., London; THE GREAT BRITAIN SHIP CARBON CO., London.
Schweden: HÖGANÄS BILLESHOLMS A/B., Höganäs; RYLANDER & RUDOLPHS FABRIKS A/B., Henriksdal b. Stockholm.
Vereinigte Staaten: NATIONAL CARBON CO., LTD. (Trust), New Yersey; CORLISS CARBON CO., Bradford; PURE CARBON CO, Wellsville, N. Y.; ELECTRO-NITE CARBON CO., Philadelphia; CALEBAUGH CARBON CO., Philadelphia; STACKPOLE CARBON CO., St. Marys, Pen.; SPEER CARBON CO., St. Marys; ACHESON-GRAPHITE CO., Niagara Falls.

Tabelle 3.

Art der Kohlenkörper	*Spez. Gew.*	Porosität in Prozenten	Härte nach SHORE	Widerstand in Ohm pro 1 *m* × 1 *mm*²	Aschengehalt in Prozenten
Lichtkohle ohne mineralische Zusätze	1,4–1,5	10–20	50–60	30–50	0,1–0,5
Carbidelektrode	1,5–1,6	8–12	50–60	50–60	2–4
Stahlelektrode	1,5–1,6	8–12	40–50	50–55	2–3
Aluminiumanode	1,4–1,45	12–15	40–50	40–50	0,3–0,6
Elektrographitkohle nach ACHESON	1,65–1,7	6–8	8–10	8–15	0,1–0,5
Batteriekohle	1,5–1,6	10–20	50–60	40–60	2–4
Kohlenbürste, hart	1,6–1,7	8–15	60–70	50–60	2–3
„ mittelhart	1,55–1,6	8–15	30–40	30–35	1–2
Graphitbürste	1,7–1,9	5–8	10–15	10–20	1–3
Bronzebürste mit 90% Kupfer	4,9–5,5	–	16–20	0,1	0,1

Wirtschaftliches. Deutsche Ein- und Ausfuhr von elektrischen Kohlen.

	1913		1926		1927	
	Tonnen	1000 M.	Tonnen	1000 M.	Tonnen	1000 M.
Elektroden:						
Einfuhr	808	444	434	384	675	681
Ausfuhr	6 064	2 293	22 654	7 963	20 784	7 942
Lichtkohlen:						
Einfuhr	177	177	1,7	4	1	2
Ausfuhr	7 051	9 826	681	1 655	684	1 768
Batteriekohlen:						
Einfuhr	–	–	22	131	39	212
Ausfuhr	–	–	1 885	504	927	244
Bürsten u. s. w.:						
Einfuhr	–	–	8	113	8	177
Ausfuhr	–	–	55	831	66	1 109
Insgesamt:						
Einfuhr	985	621	466	632	723	1 072
Ausfuhr	13 115	12 119	25 275	10 953	22 461	10 915

Literatur: FRANCIS JEHL, The manufacture of carbons for electric lighting and other purposes. London 1899. – JULIUS ZELLNER, Die künstlichen Kohlen für elektrotechnische und elektrochemische Zwecke. J. Springer. Berlin 1903. – Anonymer Artikel in *Stahl u. Eisen* **32**, 1857 [1912]; daselbst reichhaltige Literaturzusammenstellung. – G. SCHUCHARDT, Beiträge zur Kenntnis der Fabrikation und Untersuchung von Kohlenelektroden. W. Knapp. Halle a. d. S. 1921. – THAU, Elektrodenherstellung aus Schmelzkoks. *Stahl u. Eisen* **1922**, II, 1153, 1242. – E. F. RUSS, Kohlenelektroden für Elektrostahlöfen. Gießerei-Ztg. **1922**, Nr. 22 und 34. – W. BLIEMEISTER, SÖDERBERG-Elektroden. Ztrbl. d. Hütten- u. Walzwerke. **1926**, Nr. 2; Über Graphit- und amorphe Kohlenelektroden. Ebenda **1926**, Nr. 33. – G. SCHUCHARDT, Aufbereitung der Rohstoffe in der Elektrodenfabrik. Ebenda **1928**, Nr. 6. – C. L. MANTELL, Industrial Carbon (Industrial chemical monographo). Chapman u. Hall Ltd. London 1929.
Zellner und *Kuch.*

Elektrische Meßinstrumente. Zum Messen elektrischer Ströme benutzt man Zeigerinstrumente, bei denen entweder ein Eisenkern von eigenartiger Form in eine vom Strom durchflossene Drahtspule hineingezogen wird (Weicheiseninstrumente) oder eine vom Strom durchflossene Spule sich im starken Felde eines

Stahlmagneten dreht (Drehspulinstrumente). Diese dürfen nur für Gleichstrom verwendet werden; mit jenen, welche man an der ungleichmäßigen Teilung erkennen kann, mißt man auch Wechselstrom. Die Spannungsmesser (Voltmeter) unterscheiden sich von den Strommessern (Amperemetern) dadurch, daß ihre Stromspule einen hohen Widerstand besitzt, so daß bei sonst geringem Widerstand im Stromkreis der durch das Instrument fließende Strom der zu messenden Spannung proportional ist. Strommesser legt man in Hauptschluß, Spannungsmesser in Nebenschluß. Mit einem Präzisionsvoltmeter kann man auch Stromstärken messen, indem man es an einen bekannten Widerstand anlegt, weil die Spannung an den Enden dieses Widerstandes der Stärke des ihn durchfließenden Stromes gemäß dem OHMschen Gesetze entspricht; geeignete Widerstände können nachgekauft werden oder sind gleich in das Instrument eingebaut. Bei den Wattmessern dreht sich eine Stromspule im Felde einer zweiten Stromspule; der die eine durchfließende Strom ist den Ampere, der in der anderen den Volt proportional, die Ablenkung des Zeigers dem Produkt beider. Bei Wechselstrom sind die Watt gegeben durch Ampere × Volt × cos φ, weil die Stromstärke der Spannung um den Phasenwinkel φ nacheilt.

Literatur: J. HERRMANN, Die elektrischen Meßinstrumente. (Sammlung Göschen). – G. BENISCHKE, Die wissenschaftlichen Grundlagen der Elektrotechnik. Berlin. *K. Arndt.*

Elektrische Öfen s. Öfen, elektrische.

Elektroden heißen die Stromzuleitungen bei elektrochemischen Prozessen Bei Gleichstromelektrolyse heißt die mit dem negativen Pol verbundene Zuleitung Kathode, die mit dem positiven Pol verbundene Zuleitung Anode. Diese Namen stammen von FARADAY. Nach der Verwendung sind folgende Elektrodenarten zu unterscheiden: 1. Elektroden für elektrothermische Zwecke (z. B. Carbidfabrikation, Bd. **II**, 768), 2. für Schmelzelektrolyse und 3. Elektroden für die Zerlegung wässeriger Lösungen, wobei man angreifbare Anoden (z. B. Kupferraffination) und „unangreifbare" Anoden (z. B. für Alkalichloridelektrolyse, Bd. **III**, 235) besonders zu besprechen hat.

1. Elektroden für elektrothermische Zwecke. Über ihre Herstellung s. Elektrische Kohlen (Bd. **IV**, 372).

Weil der Verbrauch an Elektrodenkohlen auf die Betriebskosten einen großen Einfluß hat, so muß man durch zweckmäßige Anordnung und Überwachung des Ofens den Abbrand möglichst einschränken. Sehr wichtig ist hierbei auch die Art, in welcher der sehr starke Strom der Kohlenelektrode möglichst gleichmäßig und ohne großen Übergangswiderstand zugeführt wird. Man unterscheidet Kopffassungen, bei denen die Elektroden mit Stromzuführungskabeln fest verbunden werden, und Ringfassungen; jene sind bei Carbidöfen (Bd. **II**, 768), diese bei Elektrostahlöfen üblich. Ihre Backen sind hohl und werden durch Wasser gekühlt. Zur Herstellung dienten bester Gußstahl, Schmiedeeisen, Bronze. Bei der Kopffassung bleibt von der Elektrode ein beträchtlicher Stumpf zurück, während die Ringfassung erlaubt, immer eine frische Elektrode mittels Schraubnippels anzusetzen.

2. Elektroden für Schmelzelektrolyse. Bei der Gewinnung von Aluminium (Bd. **I**, 251) aus geschmolzenem, mit Tonerde gesättigtem Kryolith benutzt man als Anode kurze dicke Kohlenelektroden, welche in gleicher Weise wie die unter 1 genannten hergestellt sind. Sie werden durch die Elektrolyse allmählich aufgezehrt. Auf Reinheit der Kohle ist besonderer Wert zu legen. Auch bei der Elektrolyse von geschmolzenen Chloriden, z. B. bei der Magnesiumgewinnung, kommt allein Kohle als Anodenmaterial in Betracht; am besten eignet sich graphitierte Kohle. Bei der Natriumgewinnung hingegen, wo geschmolzenes Ätznatron elektrolysiert wird, besteht die Anode am besten aus Nickel, welches sich gegen den an ihr entwickelten Sauerstoff passiv verhält. Als Kathode benutzt man zumeist Eisen; bei der Aluminiumgewinnung ist das die Kathode bildende eiserne Badgefäß mit Kohle ausgekleidet, weil sonst das abgeschiedene Aluminium Eisen aufnehmen würde. Wenn man geschmolzenes Blei als Kathode verwendet, so erhält man durch die Elektrolyse Bleilegierungen, wie z. B. bei der Kochsalzelektrolyse nach ACKER (Bd. **III**, 272).

3. Elektroden für wässerige Lösungen. Bei der elektrolytischen Metallraffination sind die Anoden aus dem unreinen Metall gegossen, die Kathoden in besonderen Bädern als dünne Bleche gewonnen. Bei der Metallgewinnung aus Erzlaugen verwendet man hingegen unlösliche Anoden, z. B. bei der Zinkgewinnung Bleibleche, welche sich in der schwefelsauren Lösung mit Bleiperoxyd bedecken; als Kathoden dienen in diesem Falle Aluminiumbleche, von denen man von Zeit zu Zeit das niedergeschlagene Zink abhebt. Bei der Chloralkalielektrolyse benutzt man als Anodenmaterial ACHESON-Graphit, welcher sich leicht bearbeiten läßt und am langsamsten angegriffen wird. Bei mäßiger Stromdichte, z. B. beim Aussiger „Glockenverfahren" (Bd. **III**, 267), halten diese Graphitelektroden eine ganze Reihe von Jahren. *Griesheim* hat hingegen bei seinem Diaphragmenverfahren (Bd. **III**, 245) die Kohlenplatten durch Stäbe aus geschmolzenem Eisenoxyduloxyd (Magnetit) ersetzt, weil bei stärker belasteter Kohle das an ihr entwickelte Chlor erheblich durch Kohlensäure verunreinigt wird, was die weitere Verarbeitung stört. Die Magnetitelektroden (Bd. **III**, 248) liefern freilich reines Chlorgas, bringen aber Eisenchlorid in den Elektrolyten und erhöhen wegen ihrer schlechteren Leitfähigkeit die Badspannung. Über ihre Herstellung s. Eisenverbindungen (Bd. **IV**, 330).

Für die Chloratgewinnung wurde Platin als Anodenmaterial genommen. Um an diesem kostbaren Stoff möglichst zu sparen, verwendet man ihn in Form dünnster Folie oder feiner Drähte. Bei günstigster Anordnung darf man das Gramm Platin mit 10 *Amp.* belasten. Ein Iridiumgehalt erhöht die Festigkeit des Platins wesentlich. Weitmaschiges Platindrahtnetz wird in den Bleichelektrolyseuren (Bd. **III**, 312) nach SIEMENS-KELLNER als doppelpolige Elektrode benutzt. Bei den heutigen Platinpreisen wird das Platin nur dann verwendet, wenn man es unbedingt braucht. Nach Möglichkeit benutzt man graphitierte Kohle; in Schweden arbeitet man bei der Chloraterzeugung (Bd. **III**, 296) neuerdings auch mit Magnetitelektroden.

Als Kathodenmaterial wird bei alkalischen Katholyten fast immer Eisen verwendet. Bei den *Griesheim*-Zellen bildet die Kathode gleichzeitig das Badgefäß. Bei der SIEMENS-BILLITER-Zelle besteht die waagrechte Kathode aus einem starken Eisendrahtnetz, auf welchem das Asbestdiaphragma ruht. In anderen Fällen, z. B. bei der Permanganatgewinnung, der Wasserzersetzung u. s. w., benutzt man zu Elektroden außer Eisen auch Kupfer, vernickeltes Eisen u. s. w. in den verschiedensten Gestalten.

Folgende allgemeine Gesichtspunkte sind bei der Bewertung der verschiedenen Elektrodenmaterialien zu beachten:

1. möglichst große chemische Widerstandsfähigkeit, 2. genügende mechanische Widerstandsfähigkeit, 3. möglichst gute Leitfähigkeit, 4. bequemes Einbauen, 5. Wohlfeilheit. Was den Einbau der Elektroden in die Zelle anlangt, so macht es bei Kohle mehr Schwierigkeiten, den Anschluß an die Stromschienen zu sichern, als bei metallischen Elektroden; wegen der mäßigen Festigkeit darf man bei Kohle die Anschlußschrauben nicht zu scharf anziehen. Bei Platinelektroden schmilzt man der Ersparnis halber die Drahtenden in Glasröhren ein, nachdem man als Zuleitungen Kupferdrähte autogen angeschweißt hat. Einen gasdichten Abschluß erzielt man, indem man die Elektroden mit einem geeigneten Kitt in der sie tragenden Platte eindichtet.

In einigen Fällen, z. B. wenn zur elektrolytischen Bildung des gewünschten Körpers ein bestimmtes Elektrodenpotential notwendig ist, wählt man Material und Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden unter diesem Gesichtspunkt aus; so muß man z. B. für die Gewinnung von Persalzen als Anode blankes Platin verwenden, weil dieses eine besonders hohe anodische Überspannung aufweist. In allen Fällen dagegen, wo dieser Punkt nicht maßgebend ist, würde ein Material, das erhebliche kathodische oder anodische Überspannung besitzt, wegen der unnötig hohen Badspannung eine Energieverschwendung bedeuten.

Literatur: J. BILLITER, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie. 4 Teile. W. Knapp, Halle 1909–1928.
K. Arndt.

Elektrofilter sind Vorrichtungen zur Reinigung von Gasen mittels Elektrizität.

Geschichtliches. Die Tatsache, daß hochgespannte, aus einer Spitze frei in die Luft ausströmende Elektrizität die Fähigkeit besitzt, Rauchteilchen aus der Luft

niederzuschlagen, ist schon lange bekannt. Experimentell ist dies zum ersten Male von dem Mathematiker HOHLFELD an der Thomasschule in Leipzig im Jahre 1824 nachgewiesen worden. Die Erkenntnis ging jedoch im Laufe der nächsten sechs Jahrzehnte verloren, und erst 1884 sehen wir LODGE in Liverpool sich wieder dem gleichen Phänomen zuwenden, diesmal ausgesprochen für technische Zwecke, nämlich zur Wiedergewinnung von Bleioxyd aus den Abgasen einer Metallhütte, ein Problem, welches heute eines der Hauptarbeitsgebiete der elektrischen Gasreinigung geworden ist. Aber auch damals konnte das von LODGE neuentdeckte Phänomen in der Technik noch keinen Fuß fassen, hauptsächlich, weil die Ausbildung von für derartige Zwecke notwendigen elektrotechnischen Apparaturen noch nicht genügend entwickelt war.

Wieder dauerte es über 20 Jahre, ehe der Amerikaner COTTRELL im Jahre 1906 und, unabhängig von ihm, der Deutsche ERWIN MÖLLER dem Verfahren elektrotechnisch und konstruktiv die für die Praxis brauchbare und entwicklungsfähige Grundform gaben.

Arbeitsweise. Diese Grundform, welche als der Ausgangspunkt aller seither entwickelten elektrischen Gasreinigungen anzusehen ist, vereinigt zwei besondere Merkmale in sich:

a) elektrotechnisch. Erzeugung des für die Reinigung erforderlichen hochgespannten Stromes (etwa 40 000 – 60 000 *V*) durch Kombination eines Transformators und eines Gleichrichters, wie sie z. B. in der Röntgentechnik angewendet werden;

b) apparaturtechnisch. Die Reinigung der staubbeladenen Gase erfolgt dadurch, daß der Gasstrom durch ein hochgespanntes, zwischen Sprüh- und Niederschlagselektrode erzeugtes, elektrisches Gleichstromfeld hindurchgeführt wird und hierbei seinen Staubgehalt an der Niederschlagselektrode absetzt.

Eine Spezialanwendung dieser Gasreinigungsart, die Reinigung bleidampfhaltiger Abgase von Metallhütten, ist bereits unter Blei (s. Bd. **II**, 464 ff.) zur Darstellung gekommen. Dort sind die von der LURGI APPARATEBAU G. M. B. H., Frankfurt a. Main vertriebenen Spezialapparaturen nach dem System COTTRELL-MÖLLER so ausführlich behandelt, daß hier nur im Zusammenhang auf sie verwiesen zu werden braucht.

Wir können uns somit auch an dieser Stelle unter Hinweis auf Abb. 182 in Bd. **II**, 466 (Blei) mit einer kurzen Wiedergabe des Prinzipes der elektrischen Gasreinigung begnügen. In der erwähnten Skizze ist die eigentliche Niederschlagsvorrichtung durch ein senkrecht geschnittenes Rohr dargestellt. Das Rohr ist geerdet, kann also ohne weiteres berührt werden. Durch seine Achse ist, gut isoliert, ein glatt gespannter Draht von geringem Querschnitt geführt; er ist gespeist durch hochgespannten elektrischen Gleichstrom, der, wie aus der Skizze ersichtlich, durch mechanische Gleichrichtung eines hochtransformierten Wechsel- oder Drehstromes erzeugt wird (pulsierender Gleichstrom). Die den Draht zunächst überlagernde Luft- bzw. Gasschicht wird von dem sich bildenden Funken eben noch durchschlagen, dagegen reicht die Spannung nicht aus, um die gesamte weitere Luft- bzw. Gasschicht bis zum gegenpoligen Rohr zu durchdringen, wodurch — unerwünschte und schädliche — Überschläge entstehen würden. Man bezeichnet diese partielle Durchdringung der Rohratmosphäre (bzw. der Atmosphäre zwischen Sprüh- und Niederschlagselektrode) als Coronaentladung. Die Corona erhebt sich um Bruchteile eines Millimeters über dem Draht in Form eines im Dunkeln gut sichtbaren Funkenbüschels.

Dieses Phänomen entsteht jedoch nur dann, wenn die Sprühelektroden in der Anordnung als positive Pole geschaltet sind. Wird mit negativer Aufladung der Sprühelektroden gearbeitet, dann entstehen an Stelle der erwähnten Funkenbüschel kleine Glimmpünktchen, die sog. Glimmentladung, (R. SEELIGER, s. Literatur). Die Unterscheidung beider Effekte hat in der Praxis zu der vorzugsweisen An-

wendung der negativen Glimmentladung (vgl. Abb. 242 *a*) geführt, bei welcher die schädlichen Überschläge in geringerem Umfange auftreten bzw. bei der man infolgedessen konstruktiv zu höheren Spannungs- und damit größeren Wirkungseffekten gelangen kann als bei der Verwendung der positiven Funkenbüschel der Coronaentladung (vgl. Abb. 242 *b*).

Die den Draht umgebende Corona- bzw. Glimmentladung sendet nun ununterbrochen geladene Gasteilchen (Ionen) in die Rohratmosphäre bzw. in das das Rohr oder allgemein die Reinigungsvorrichtung durchströmende Gas, in welchem sich die von ihm mitgeführten festen oder flüssigen Teilchen im Schwebezustande befinden. An sie heften sich die Ionen an und laden sie mit der Polarität des Drahtes auf. Die geladenen Teilchen wandern nun, vielleicht noch unterstützt durch das bekannte Phänomen des elektrischen Windes, sehr rasch unter Zusammenballung in größere Flocken oder Tröpfchen nach der gegenpoligen Rohrwand (Niederschlagselektrode), an der sie ihre Ladung abgeben, sich absetzen und in einen unterhalb des Rohres angebrachten Sammelbehälter fallen oder fließen.

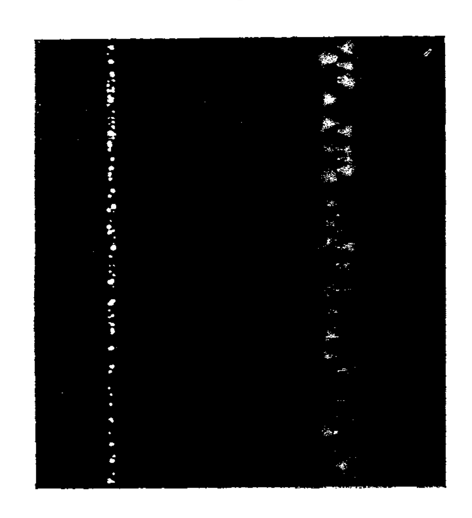


Abb. 242 *a* und *b*. Sprüherscheinungen an Drahtelektroden.
negativ Gleichstrom positiv

Das physikalische Grundprinzip, nach welchem die elektrische Gasreinigung vor sich geht, ist, praktisch genommen, für alle von der einschlägigen Industrie (vgl. Wirtschaftliches) herausgebrachten Ausführungsarten gleich. Sie unterscheiden sich lediglich in der Art der Gasführung, der Abreinigung und Ausbildung von Sprüh- bzw. Niederschlagselektroden sowie Behandlung und Aufhängung der Isolatoren.

Als Sprühelektroden werden bei den heute üblichen Apparateformen verwendet: Drähte, Kettchen, dünnfädiges, weitmaschiges Streckmetall (ein in Parallelreihen geschlitztes und dann gestrecktes Blech), Spitzen, Kanten u. s. w., entsprechend der physikalischen Grundbedingung, wonach eine umso stärkere Ionenbildung erreicht werden kann, je stärker man die Krümmung der Sprühelektroden hält, d. h. je kleinflächiger man sie ausbildet.

Als Niederschlagselektroden sind in der Praxis in Anwendung: möglichst großflächige Gebilde aus glatten oder gewellten Blechplatten, Rohre, Ketten, Flacheisen u. s. w., die unter Umständen noch mit besonderen Fangvorrichtungen versehen sein können, um ein Aufwirbeln und Mitreißen des bereits niedergeschlagenen Staubes zu verhindern.

Für die konstruktive Ausbildung der Apparatur sind verschiedene Wege denkbar und praktisch zur Anwendung gekommen. Die ursprüngliche Form, das Rohr als Niederschlagselektrode, der glatt gespannte Draht als Sprühelektrode, die Apparatur der LURGI-APPARATEBAU-G. M. B. H. nach COTTRELL-MÖLLER, ist bereits in Bd. **II**, 468, Abb. 183, dargestellt worden. An Stelle der dort verwendeten Rohre lassen sich auch mit Elektrodenanordnungen ausgesetzte Kammern oder Flachzellen benutzen, wie sie, außer von LURGI, besonders von den SIEMENS-SCHUCKERT-WERKEN A. G. und der OSKI A. G. unter Benutzung von Rahmenelektroden mit Drähten oder Streckmetall als Sprühelektroden und plattenförmigen Gebilden als Niederschlagselektroden ausgebildet worden sind. Prinzipiell hat man die Erfahrung gemacht, daß es zweckmäßig ist, für eine gute Reinigung den Rohgasstrom parallel mit den Elektroden, d. h. waagrecht oder senkrecht, u. zw. meist von unten nach oben, durch die Apparate zu führen. Abb. 243 zeigt in schematischer Darstellung

die ohne weiteres erklärliche Bauart und Wirkungsweise eines derartigen Senkrechtfilters der SIEMENS-SCHUCKERT-WERKE A. G. Im Verlauf der Entwicklung hat sich deshalb der Sprachgebrauch herausgebildet, daß man bei der Erörterung der Konstruktionsform elektrischer Gasreinigungsapparate spricht von Rohrapparatur, im Gegensatz zu Plattenapparatur, deren Zweckmäßigkeit von Fall zu Fall jeweils zu entscheiden ist. Eine der frühesten Kinderkrankheiten, die Aufhängung und Behandlung der Isolatoren in stoß- und staubsicheren Anordnungen, darf heute als glücklich überwunden betrachtet werden.

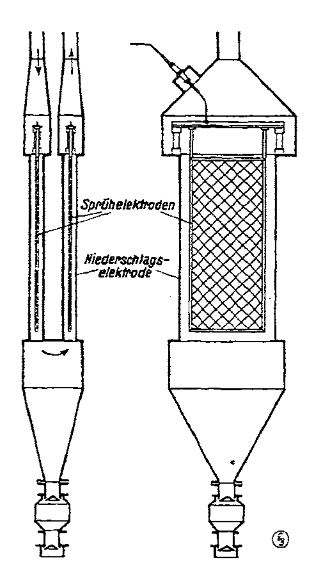


Abb. 243. Schematische Darstellung der Senkrechtfilter der SIEMENS-SCHUCKERT-WERKE A. G., Berlin.

Eine Abreinigung der Elektroden ist in vielen Fällen nicht notwendig. Der abgeschiedene Staub fällt von selbst in die unter der Abscheidevorrichtung angebrachten Sammelbehälter und hindert nicht die Durchlässigkeit des Hochspannungsfeldes für den elektrischen Strom. Dort, wo trotzdem eine Abreinigung erforderlich ist (z. B. bei besonders festhaftendem Staub, bei Erzielung höchster Reinigungseffekte, Abreinigung leicht brennbarer Substanzen), geschieht dies durch selbsttätig wirkende Vorrichtungen (Klopfer, Bürsten, langsam umlaufende Sprühelektroden, die außerhalb des Hochspannungsfeldes abgereinigt werden u. s. w.).

Der außerordentliche und noch immer nicht genügend bekannte wirtschaftliche Vorteil, welcher die Methode der elektrischen Gasreinigung auszeichnet, läßt sich etwa in folgenden Merkmalen zusammenfassen:

1. Unempfindlichkeit in weitesten Grenzen gegen Temperatur und Temperaturschwankungen.

2. Überraschend niedriger Energieverbrauch, der sich nach einer praktisch erprobten Erfahrungszahl im Mittel auf 0,1 – 0,2 *kWh* für 1000 m^3 Gas beläuft, wobei der effektive Staubgehalt keine große, jedenfalls keine ausschlaggebende Rolle spielt.

3. Einfachste Wartung der Apparate bei geringem Verschleiß.

4. Hoher Reinigungsgrad je nach Erfordernis von 98% bis zur Feingasreinigung auf Maschinengas 0,01 – 0,02 g/m^3 Restgehalt. Praktisch restlose Staubrückgewinnung.

5. Keine Wasseranwendung (außer in einigen Spezialfällen, wie Entteerung und Entarsenierung von Gasen), keine Klärteiche, der Staub wird trocken und unmittelbar weiter verwendbar zurückgewonnen, Erhaltung der Eigenwärme der Gase ohne Rücksicht auf deren sauren oder ätzenden Charakter. (Hierfür werden die Apparate mit widerstandsfähigen Metallen – Blei, Nirostastahl, Kupfer oder Aluminium – ausgeführt.)

Die Wirtschaftlichkeit einer elektrischen Gasreinigung läßt sich in denjenigen Fällen ohne weiteres zahlenmäßig festlegen, in denen der wiedergewonnene Staub ein wiederverwendbares Produkt darstellt (z. B. metallhaltiger Staub von Metallhütten, wiedergewonnene Kohlen- oder Zementstäube, Teer aus Generatorgasen oder Stäube aus SO_2-haltigen Röstgasen u. s. w.). Aber auch in denjenigen, besonders hygienisch wichtigen Fällen, bei denen eine direkte Wirtschaftlichkeit durch den Wert der wiedergewonnenen Stäube nicht ohne weiteres zahlenmäßig ersichtlich und festzulegen ist (Rauch- und Rußplage in den Städten, Flurschäden durch Flugasche), wird die Errichtung von elektrisch wirkenden Gasreinigungsanlagen nach fallweiser Durchprüfung und Berechnung auch des indirekten Nutzens derartiger Anlagen nur eine Frage der Entwicklung durch verständnisvoll und weiter ausblickend sich einrichtende Unternehmungen und Verwaltungen sein.

Die nachstehende tabellarische Übersicht gibt für den Praktiker einen Überblick über die große Verwendungsmöglichkeit der elektrischen Gasreinigung in industriellen Betrieben aller Art, deren Reihe sich in Zukunft voraussichtlich noch bedeutend erweitern lassen wird.

Tabelle.

Anwendungsgebiet der elektrischen Gasreinigung.

Arsenverhüttung	Niederschlagung von Arsenstaub.
Aufbereitungs-, Zerkleinerungs- und Transportanlagen	Niederschlagung von Staub aus der Abluft, die von allen derartigen Einrichtungen abgesaugt wird.
Carbidindustrie	Entstaubung der Carbidofengase.
Eisenhüttenwerke	Entstaubung von Gichtgasen (Feinreinigung auf beliebige Reinheit).
Gaswerke, Schwelanlagen, Gaserzeuger-Anlagen und Kokereien	Entstaubung, Entteerung und Entölung von Leucht-, Generator-, Kokerei-, Schwel- und Wassergas.
Getreidemühlen	Abscheidung von Mehl und Staub.
Glas- und keramische Industrie	Entstaubung und Entteerung des für die Glas- und keramischen Öfen verwendeten Generatorgases.
Kaliindustrie	Rückgewinnung von Kalisalzen aus den Trockentrommel-Abgasen.
Calcinier- und Trocknungsanlagen	Rückgewinnung von Staub aus den Abgasen der betreffenden Öfen.
Kohlen-Bergbau und -aufbereitung	Entstaubung der Brüden aus den Trocknern und der Abluft von Kohlenzerkleinerungsanlagen, Transportvorrichtungen und Brikettpressen.
Kraftwerke und Müllverbrennungsanstalten	Niederschlagung von Kohle und Flugasche aus den Rauchgasen.
Linoleumwerke	Entölung der Kocherabgase, Entstaubung der Kork-Zerkleinerungs- und -Transportanlagen.
Metallhütten	Wiedergewinnung von Metallstäuben (z. B. Blei, Zink, Kupfer, Edelmetallen u. s. w.) aus den Abgasen der Röst-, Flamm-, Schacht-, Sinter- und Verblaseöfen.
Schwefelsäureindustrie	Entstaubung, Entarsenierung und Entnebelung der Pyrit- und Blendeofengase. Rückgewinnung von Schwefelsäure aus Abgasen.
Textilindustrie	Entstaubung der Vorbereitungsmaschinen und der Raumluft.
Zellstoffindustrie	Entstaubung und Trocknung der Röstgase der Sulfitlaugenbereitung.
Zementindustrie	Entstaubung aller staubhaltigen Abgase der Drehöfen, Rohmaterial- und Kohlentrocknung und der Abluft von Mahlanlagen.

Anwendungsbeispiele.

Es folgt nun eine Reihe besonders typischer Anwendungsbeispiele. Verwiesen wird hier nochmals auf die Beschreibung der äußerst wichtigen Niederschlagung von Bleirauch aus Metallhütten nach der Methode der LURGI APPARATEBAU-G. M. B. H., wie sie in Bd. **II**, 464 ff., ausführlich wiedergegeben ist.

I. Feingasreinigung. Ein Spezialgebiet der elektrischen Gasreinigung ist die sog. Feinreinigung von Gasen, wie sie beispielsweise bei der Reinigung der Gichtgase aus dem Eisenhochofen zur Erzielung des sog. Maschinengases erforderlich ist. Das für die direkte Verbrennung in Gichtgasexplosionsmotoren in Frage kommende Gas darf naturgemäß praktisch keinen Staub mehr enthalten — nicht mehr als 0,02 g/m^3 —, u. zw. muß dieser Reinheitsgrad im Dauerbetriebszustand erreicht werden, um sehr schwere und gefährliche Störungen in den Gasmaschinen zu vermeiden. Abb. 244 zeigt eine Gichtgas-Elektrofilter-Anlage nach dem System SIEMENS-SCHUCKERT, in der stündlich 200 000 m^3, bezogen auf 0^0 und 760 *mm* Druck, derart gereinigt werden, daß maschinenreines Gas resultiert (Staubgehalt im Reingas zwischen 0,004 und 0,018 g/m^3).

Die ELEKTRISCHE GASREINIGUNGS-G. M. B. H. ELGA, Kaiserslautern, hat die Aufgabe der Trockenentstaubung von Gichtgasen gelöst durch Verwendung eines sog.

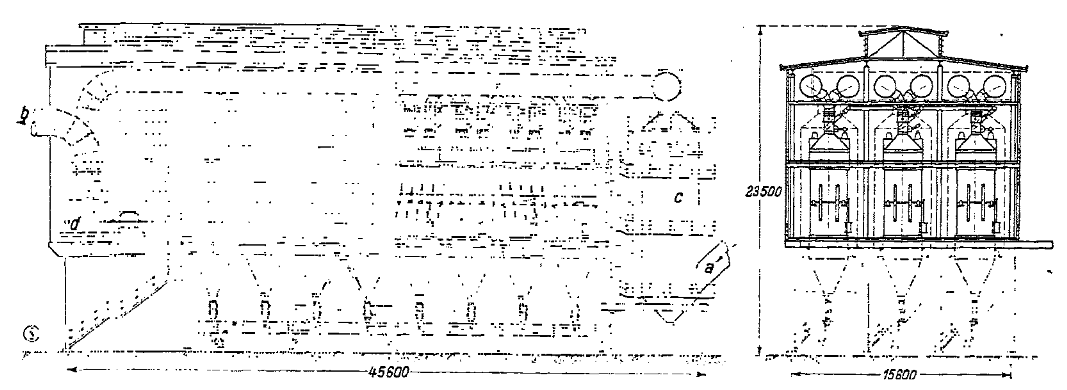


Abb. 244. Hochofen-Gichtgas-Elektrofilter-Anlage der SIEMENS-SCHUCKERT-WERKE A. G., Berlin, für 200 000 m^3/h.
c Vorbehandler; *d* Ventilator; *a* Rohgasleitung; *b* Reingasleitung.

Gegengasstromes und durch eine äußerst sorgfältige Durchbildung der Abreinigung der Niederschlagselektroden.

Bei dem Verfahren der ELGA ist die ganze, nach dem Prinzip der Rohrapparate gebaute Einrichtung eingeteilt in Gruppen von Rohrbündeln, welche bei der — zur Erzielung höchster Gasreinheit prinzipiell anzuwendenden — Abreinigung jeweils für sich behandelt werden. Die Abreinigung arbeitet automatisch in folgender Weise. Zunächst wird das Ventil der zu reinigenden Kammer geschlossen und der elektrische Strom abgeschaltet. Nun schalten sich in der somit aus dem Betrieb gezogenen Rohrbündelkammer nacheinander die elektrische Klopfvorrichtung und die Gegengasspülung mit Reingas ein, worauf die abgereinigte Kammer automatisch wieder in Betrieb geht (Spülgasstrom abgestellt, Klopfkammer ausgeschaltet, elektrischer Strom eingeschaltet, Reingasventil geöffnet). Der Spülgasstrom von Reingas wird mit etwas höherem Druck entgegen dem gewöhnlichen Gasverlauf — also von oben nach unten — durch die Rohrbündel geblasen und damit auch der letzte Rest etwa noch schwebenden Staubes aus den Rohren hinaus und in den Rohgasraum zurückbefördert. Dieser nur kurze Zeit in Anspruch nehmende Abreinigungsvorgang kann — je nach Bedarf automatisch einstellbar — in kürzeren oder längeren Zeitabschnitten wiederholt werden und schreitet selbsttätig von Kammer zu Kammer durch das ganze System fort. Das Schaubild (Abb. 245) zeigt deutlich den Einfluß der Überlastung (Gasgeschwindigkeit) und der Abreinigung auf den erreichbaren Reinheitsgrad der Gase.

Das Konstruktions- und Arbeitsprinzip einer derartigen Rohrbündeleinheit, aus denen sich eine ELGA-Anlage zusammensetzt, ist in der nunmehr ohne weiteres verständlichen Abb. 246 wiedergegeben. Abb. 247 zeigt eine nach diesem System arbeitende Gichtgas-Feinreinigung für eine Stundenleistung von 240 000 m^3 auf einen Reinheitsgrad von maximal 0,02 g/m^3 bei einmaligem Gasdurchgang. (Erreicht werden im praktischen Betrieb einer solchen Anlage beispielsweise Reinheitsgrade von 0,007 g/m^3.) In dem oberen Teil des Gebäudes sind die Reinigungskammern untergebracht. Auf der Hüttensohle stehen die Förder-Exhaustoren für das Gas. Das Rohgas wird durch die Zickzackleitung dem System zugeführt, das Reingas verläßt die Anlage durch die rechts abzweigende Leitung. Ganz links steht der Vorkühler, in welchem die Temperatur der Gase erforderlichenfalls durch Einspritzen feinverteilten Wassers reguliert werden kann.

Die LURGI APPARATEBAU-G. M. B. H. hat ihre schon 1914 begonnenen Arbeiten auf dem Gebiete der Gichtgasfeinreinigung im Herbst 1928 durch Erstellung einer Großanlage abgeschlossen und hierbei eine Anordnung getroffen, die im Vergleich zu anderen Konstruktionen folgende charakteristischen Abweichungen zeigt:

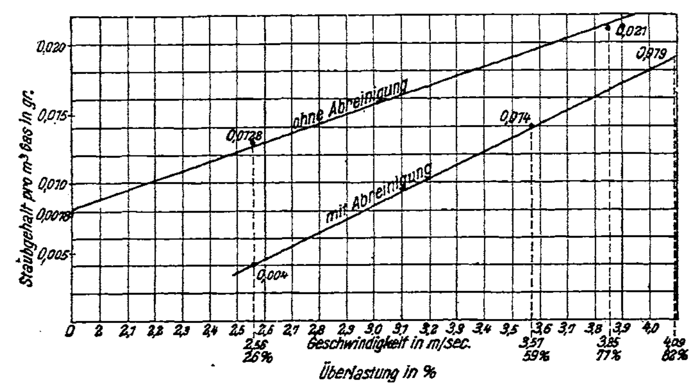


Abb. 245. Reinheitsgrad der Gase mit und ohne Abreinigung nach dem Verfahren der ELGA.

Reinigung des Gases in zwei Stufen, u. zw. Abscheidung des weitaus größten Teiles des Staubes (etwa 98%) in trockener Form und nach intensiver Kühlung Abscheidung des restlichen Staubes und der in den dazwischen liegenden Kühlern gebildeten Wassernebel; dadurch Erzielung eines bisher kaum

erreichten Reinheitsgrades, weitgehende Trocknung des Gases, Anpassung der Gesamtanlage an die stets wechselnden Betriebsverhältnisse (Gasmenge, Temperatur, Druck, Staub- und Wassergehalt), geringe Kühlwassermengen, unter weitestgehender Vermeidung von Schlammanfall.

Die Abb. 248 zeigt die 40 000 – 50 000 m^3 pro Stunde Rohgas verarbeitende LURGI-Anlage, deren Arbeitsgang folgender ist:

Vom Hochofen kommend, passieren die Gichtgase einen normalen Staubsack und werden in der Rohgas-Sammelleitung zu einem vor der elektrischen Gasreinigungsanlage stehenden Standrohr geführt. Am Eintritt in dieses Rohr schwanken, je nach dem Ofengang und der Art des erblasenen Eisens, die Gastemperatur zwischen 120° und 300° und der Staubgehalt zwischen 8 – 13 g/m^3. Durch automatisch gesteuerte Wasserzerstäuber wird in diesem Standrohr der Taupunkt des Rohgases erhöht bei gleichzeitiger Abkühlung des Gases. Durch Spezialeinrichtungen, die sich selbsttätig den schwankenden Gasverhältnissen anpassen, wird ein praktisch gleichmäßiger Gaszustand herbeigeführt. In der dem Standrohr nachgeschalteten 1. Stufe der elektrischen Gasreinigungs-Anlage wird dann das Gas von 8 – 13 g auf etwa 0,2 g Staub pro 1 m^3 gereinigt. Der in den Kraftfeldern sich ansammelnde außerordentlich voluminöse Staub wird ununterbrochen durch maschinelle Einrichtungen in die Staubbunker befördert und von dort durch Schnecken mit Spezialschleusen ausgetragen. Um die hintereinandergeschalteten Kraftfelder unabhängig voneinander betreiben zu können, sind sie an getrennte Hochspannungs-Erzeugungsanlagen angeschlossen. Nach be-

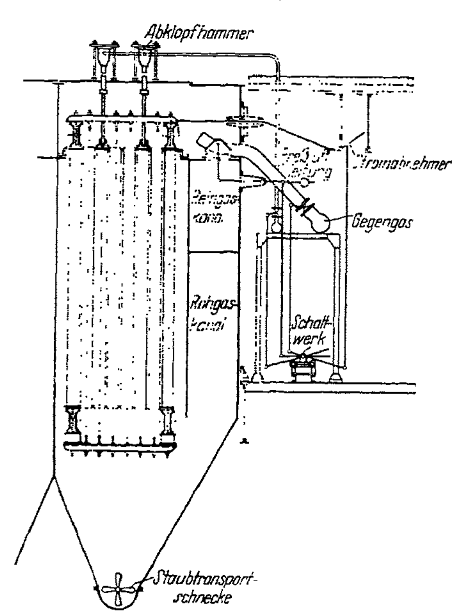


Abb. 246. Elektrische Gasreinigung mit Rohrbündeln der ELGA G. M. B. H., Kaiserslautern.



Abb. 247. Gichtgas-Feinreinigungs-Anlage der ELGA G. M. B. H., Kaiserslautern.

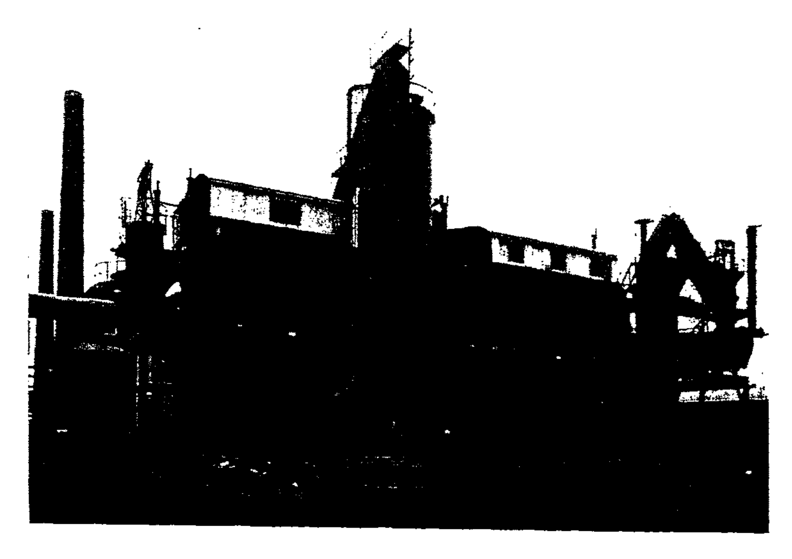


Abb. 248. Gichtgas-Feinreinigungs-Anlage der LURGI APPARATEBAU-G. M. B. H., Frankfurt a. M.

endigtem Reinigungsprozeß in der 1. Stufe wird das Gas durch einen mit Horden ausgesetzten, direkt berieselten Gaskühler geleitet, in dem die Gastemperatur auf die Wassertemperatur herabgesetzt wird. Bei diesem Vorgang ist beachtenswert, daß der geringe Staubgehalt des Gases hinter der 1. Stufe weder zu Ansätzen im Kühler noch zur Verunreinigung des Kühlwassers Veranlassung gibt. Das abgekühlte Gas wird dann, beladen mit Wassernebeln und Wassertröpfchen, in die 2. Stufe der elektrischen Reinigungsanlage geleitet. Hier wird gleichzeitig mit dem Wasser der in dem Gichtgas enthaltene restliche Staub abgeschieden. Für die Erzielung eines Reinheitsgrades von unter 0,005 g/m^3 wird ein Energiebedarf von 0,85–1,11 *kW* für 1000 m^3 benötigt.

II. Brüdenentstaubung. Bei der Herstellung von Briketts aus Braunkohle entstehen in der dazu erforderlichen Kohlentrocknung (Reduktion des Wassergehalts der Rohkohle von 50—60% auf etwa 15%) stark staubhaltige Brüden, bei den Brikettpressen und dem Transport des trockenen feinpulverigen Materials ebensowie bei den Steinkohlentrocknern viel und schädliche kohlenstaubhaltige Abluft, die neben einer Belästigung der Umgebung einen Substanzverlust bedeutet. Zur Entstaubung solcher Brüden und Abluft haben die SIEMENS-SCHUCKERT-WERKE ein sog. Schlot-Elektrofilter ausgearbeitet, dessen Wirkungsweise ohne weiteres aus der Abb. 249 hervorgeht. Auf der gleichen Abbildung sind die ebenfalls ohne weitere Erklärung verständlichen Anlagen zur Entstaubung der Pressen-Abluft und der Abluft aus sonstigen Innenräumen schematisch wiedergegeben.

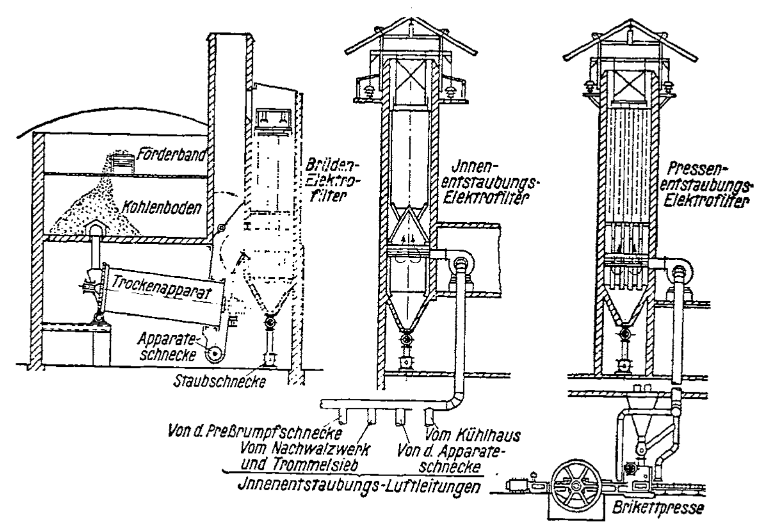


Abb. 249. Schlot-Elektrofilter der SIEMENS-SCHUCKERT-WERKE A. G., Berlin.

In einer solchen Anlage werden beispielsweise bei einer stündlichen Reinigung von etwa 10000 m^3 Brüden 250 *kg* trockener Kohlenstaub gewonnen, wobei der Bedarf an Hochspannungsenergie nur den Bruchteil eines *kW* beträgt. Der zurückgewonnene Staub wird unmittelbar wieder den Brikettpressen zugeführt. Wichtig ist bei der Entstaubung solcher Brüden eine gleichmäßige Verteilung der Brüden über den Filterquerschnitt. Besonders anschaulich ist die Wirkungsweise einer von der LURGI G. M. B. H. erbauten Elektrofilteranlage bei einem Steinkohlentrockner aus der Abb. 250 zu ersehen, welche ein derartiges Werk mit aus- bzw. eingeschalteter Elektrogasreinigung zeigt.

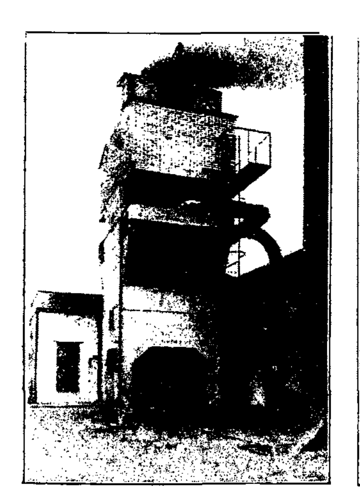
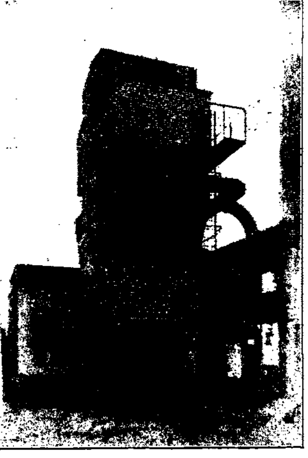



Abb. 250. Elektrische Gasreinigung COTTRELL-MÖLLER für Steinkohlentrockner der LURGI G. M. B. H., Frankfurt a. M.

Bei sorgfältiger Betriebsführung und im gewöhnlichen Betriebe kommen Überschläge, die Verpuffungen verursachen könnten, nicht vor. Besondere Sicherheitsmaßnahmen sind daher bei solchen Anlagen nicht unbedingt erforderlich; trotzdem werden bei Brüden-Elektrofilteranlagen vielfach Vorrichtungen eingebaut, die Störungen in der Kohlezufuhr zum Trockner anzeigen und bei Überschreitung der zulässigen Stromstärke bzw. Spannung oder Temperatur die Filter selbsttätig ausschalten und gleichzeitig Licht- und akustische Signale in Tätigkeit setzen.

III. Elektrische Gasreinigung in der Zementindustrie. In der Zementindustrie entsteht bekanntlich an den verschiedenen Stellen der Fabrikation eine erhebliche Menge Staub, der eine Plage der Umgebung in hygienischer und eine recht beachtliche Verlustquelle in wirtschaftlicher Hinsicht ist. Erst die elektrische Gasreinigung hat es ermöglicht, die restlose Rückgewinnung der Stäube aus den Zementbereitungsapparaturen – Mühlen, Drehöfen, Schachtöfen, Trocknern, Packmaschinen – durchzuführen und so überhaupt erst ein klares Bild von der wirtschaftlichen Bedeutung des Staubes in der Zementindustrie zu erhalten.

Neben den übrigen genannten Gasreinigungsfirmen hat sich die OSKI A. G., Hannover, schon frühzeitig diesem Gebiet zugewandt und ein Verfahren ausgebildet, welches in seinen physikalischen Grundlagen zwar den übrigen Verfahren analog ist, in seinen Konstruktionseinzelheiten dagegen gewisse prinzipielle Abweichungen zeigt, die hier erwähnt werden sollen.

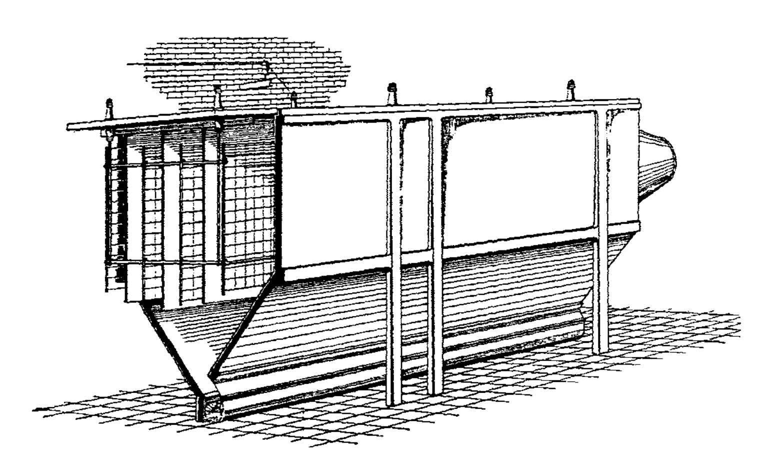


Abb. 251. Elektrische Entstaubungsanlage der OSKI A. G., Hannover.

Die Abweichungen bestehen einmal in der Verwendung des sog. Halbleiter-Prinzipes für die Niederschlagselektroden. Diese Elektroden bestehen aus einer Drahtnetzeinlage, die auf beiden Seiten von einer Betonschicht umgeben ist. Es wird dadurch ein vollkomme gleichmäßiges elektrisches Hochspannungsfeld erzielt. Besonders vorteilhaft haben sich diese Halbleiterelektroden erwiesen bei solchen Anlagen, die diskontinuierlich betrieben werden müssen, oder bei denen Stoffe niedergeschlagen werden, welche die Metallelektroden korrodieren können. Diese Halbleiterelektroden sind jedoch nur bei Abgasen anwendbar, welche Temperaturen von nicht über 200° aufweisen. In allen anderen Fällen verwendet die OSKI A. G. deshalb ihre sog. Schwingrohrelektroden, ein System pendelnd nebeneinander aufgehängter geführter Blechrohre, die während des Betriebes gegeneinander gestoßen werden können; infolge dieser Stoßwirkung und der Eigenschwingungen der Rohre rieselt der an diesen niedergeschlagene Staub gleichmäßig herab.

Schließlich bildet die OSKI A. G. ihre Sprühelektroden aus als ein stabiles Netz aus Spezialbandeisen, welches so konstruiert ist, daß die Kanten des Bandeisens senkrecht zu der Niederschlagsfläche stehen und so physikalisch in gleicher Weise wie ein Drahtnetz, jedoch stabilisiert durch die Bandform, den Sprühstrom dem Reinigungssystem zuleitet. Man erreicht hierdurch höhere Sicherheit gegen den Bruch der Elektrode und eine einfache Handhabung der Abreinigung durch geeignete Klopfvorrichtungen.

Die übrigen Einrichtungen, wie Stromversorgung, Sammeln und Weitertransportieren der abgeschiedenen Stäube u. s. w., werden in ähnlicher Weise ausgeführt wie bei den übrigen Apparaturen.

Abb. 251 zeigt schematisch eine derartige OSKI-Anlage. Sie besteht aus einem 8–15 *m* langen Kanal (aus beliebigem Baustoff) von rechteckigem Querschnitt

Bei einer Leistung des Drehofens von 150 *t*/Tag können etwa 15,25 *t*/Tag Staub aus den Abgasen wieder gewonnen werden, bei einem Stromverbrauch von 2 *kW*. Über weitere Einzelheiten s. Zement im Kapitel Mörtel.

IV. Entteerung von Gasen (elektrische Naßreinigung). Die Niederschlagung von Teer auf elektrischem Wege war jahrelang ein Stiefkind der elektrischen Gasreinigung, und erst in neuerer Zeit beginnt man, sich diesem höchst wichtigen Gebiete zuzuwenden. Die technische Durcharbeitung dieses Problems, welches in erster

Linie von der LURGI-APPARATEBAU G. M. B. H. entwickelt wurde, der hierbei die Früchte ihrer jahrelangen Pionierarbeit auf dem Gebiete der elektrischen Gasreinigung zur Trockenentstaubung heißer Gase überhaupt von Nutzen waren, zeitigte vor allen Dingen die generelle Erkenntnis, daß es hierbei hauptsächlich auf die Bewertung und richtige Interpretation der die Stäube und Nebel erzeugenden physikalisch-chemischen Vorgänge ankommt. Sind diese einwandfrei geklärt, dann ist es mit Hilfe der heute vollkommen einheitlich und betriebssicher ausgebauten elektrischen Einrichtungen meist leicht, jeden gewünschten Reinigungseffekt in den Gasen zu erzielen.

Die Bedingungen, welche die Praxis an die Reinigung der Gase von ihren Teerbestandteilen zu stellen hat, sind neben der grundsätzlich zu fordernden höchsten Reinheit des Gases: 1. Gewinnung von wasserfreiem Teer aus Gasen mit beliebigem Wassergehalt. 2. Restlose Entfernung aller nebelförmigen Bestandteile, welche sich bei einer gegebenen Reinigungstemperatur bilden können, im

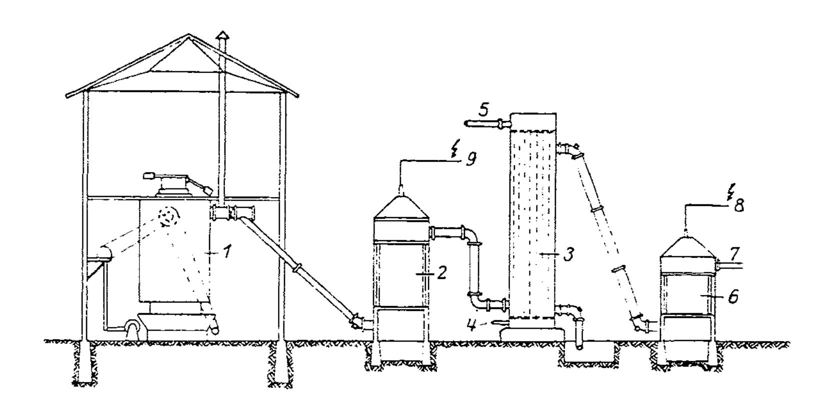


Abb. 252. Schema einer 2stufigen Generatorgas-Entteerung der LURGI-APPARATEBAU G. M. B. H., Frankfurt a. M.

Interesse höchstmöglicher Reinhaltung der erzeugten Produkte (Teer, Leichtöl, Gas) und Apparate.

Der ersten Bedingung wird man dadurch gerecht, daß man die Entteerung (besonders bei Teeren, die zur Emulsionsbildung mit Wasser neigen) meist in zwei Stufen ausführt. Die erste Stufe wird oberhalb des Wassertaupunktes des betreffenden Gases durchgeführt, wobei der gesamte Teer wasserfrei gewonnen wird. Das Gas kann dann — nunmehr frei von hochstockenden Teerbestandteilen — ohne Verschmutzungsgefahr weiter in Riesel- oder Röhrenkühlern abgekühlt und weitergeleitet werden zu der zweiten elektrischen Reinigungsstufe, in welcher die durch die Kühlung neu entstandenen Leichtölnebel abgeschieden werden. Durch die gleichzeitig erfolgende Abscheidung von mechanisch mitgerissenem Wasser erzielt man ein weitgehend getrocknetes Gas. Wasser und Leichtöl lassen sich leicht mechanisch voneinander trennen.

Abb. 252 zeigt das Schema einer derartigen Anlage zur Entteerung von Generatorgasen, wie sie die LURGI G. M. B. H. inzwischen verschiedentlich errichtet hat.

Die in einem normalen Gaserzeuger *1* (mit Staubrohr zur Zurückhaltung grober Verunreinigungen) erzeugten Gase werden der ersten Reinigungsstufe *2* zugeführt, die aus einer durch Hochspannungsleitung *9* betriebenen elektrischen Niederschlagsapparatur besteht. Nach Durchschreiten des mit direkter Wasserkühlung *5* betriebenen Röhrenkühlers *3* gelangen die Gase in die zweite Reinigungsstufe *6* bzw. *8* und werden bei der Abteilung *7* durch einen Exhaustor in die Reingasleitung geführt.

Die Betriebsergebnisse einer derartigen von der LURGI errichteten Anlage sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle.

Durchsatz im Gaserzeuger an Braunkohle	60 t/24 h
I. Stufe. Temperaturen bei Ein- und Austritt	80° bis 90°
II. „ „ „ „ „ „	27° „ 19°
Druckverlust in der gesamten Einrichtung einschließlich Gaskühler	10–18 mm Wassersäule
Nebelförmige Bestandteile im Rohgas	etwa 30 g/m^3 bei 0°
„ „ „ Gas hinter der ersten Stufe	0,1–0,2 g/m^3 „ 0°
„ „ „ Gas „ „ zweiten „	0,01–0,02 g/„ „ 0°
Teeranfall hinter der ersten Stufe in Prozenten vom Kohlendurchsatz	5,5%
Leichtölanfall hinter der zweiten Stufe in Prozenten vom Kohlendurchsatz	1,14%
Ausbeute an Teer und Öl, bezogen auf den Teergehalt der Kohle	84,0%
Kraftverbrauch (Transformator und Gleichrichtermotor, ohne den Exhaustor) je 1000 m^3 Gas von 0°, 760 mm Quecksilbersäule für zweistufige Reinigung	1,45 kWh

Die LURGI G. M. B. H. hat derartige Anlagen errichtet bis zu einer Leistung von stündlich 60000 m^3 Gas von 80—90°, deren Energieverbrauch noch günstiger ist (je 1000 m^3 Gas 0° = 1,2 kWh).

V. Elektrische Gasreinigung in der Schwefelsäureindustrie. Besondere Bedeutung hat die elektrische Gasreinigung für die Schwefelsäureindustrie gefunden, u. zw. hauptsächlich für die Reinigung der SO_2-Gase der Kies-, Blende- und Gasmasseöfen. Die ersten Staubkammern für diese Gase wurden bereits im Jahre 1913 durch die LURGI APPARATEBAU-GESELLSCHAFT M. B. H., Frankfurt a. M. gebaut. Zur Zeit stehen schon annähernd 300 elektrische Gasreinigungsanlagen in der Schwefelsäureindustrie. Die meisten dieser Anlagen dienen zur Staubabscheidung und sind unmittelbar im Anschluß an die Kiesöfen errichtet. Sie reinigen die Gase bei 400—500° und erzielen einen Reinheitsgrad von ungefähr 0,05 g/m^3. Die jetzt allgemein übliche Bauform zeigt die Schnittzeichnung (Abb. 253). Die Bedeutung dieser elektrischen Staubkammern liegt darin, daß die Gase mit hoher Temperatur in gereinigtem Zustande in den Glover gelangen, der Glover deshalb stark konzentriert und wasserhelle Säure produziert, die wegen ihrer Reinheit sogar als Präparatensäure verwendet werden kann, die Verschlammung des Glovers verhindert wird und der Abtransport des Staubes regelmäßig in einfacher Weise ohne Belästigung der Arbeiter erfolgen kann. Außerdem erzielt man bei Verwendung von elektrisch gereinigtem Gas eine Ersparnis von Salpetersäure. Der elektrisch niedergeschlagene Flugstaub weist bei Abröstung von bleihaltigen Kiesen und Blenden eine Anreicherung an Blei bis zu 50% auf, so daß er der Verarbeitung auf Blei in Metallhütten zugeführt werden kann. Die elektrische Staubkammer benötigt, besonders wenn die obenerwähnte Vertikalkammer gewählt wird, nur einen sehr geringen

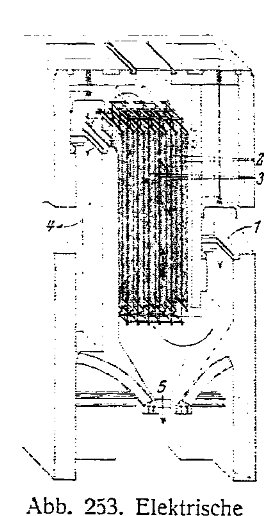
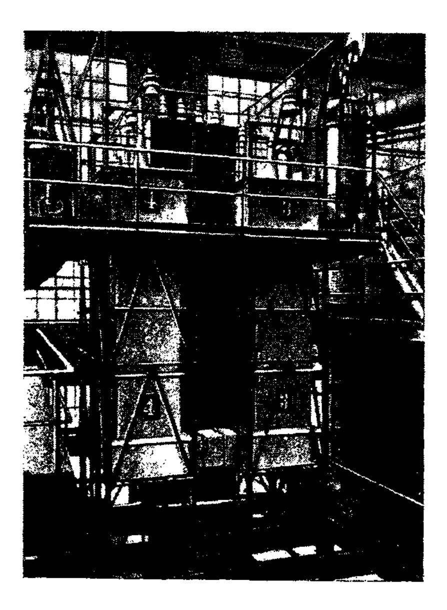


Abb. 253. Elektrische Staubniederschlagskammer LURGI.
1 Eintritt von Rohgas; *2* Sprühdrähte; *3* Niederschlagsplatten; *4* Austritt von Reingas; *5* Staubaustritt.


Abb. 254. Elektrische Entarsenierung nach COTTRELL-MÖLLER, der LURGI APPARATEBAU G. M. B. H., Frankfurt a. M.

Platz. Da diese elektrischen Staubkammern bei hoher Temperatur arbeiten, kann durch sie das bei diesen Temperaturen noch gasförmige Arsen nicht vollständig niedergeschlagen werden. Deshalb muß man in den Schwefelsäurefabriken, die nach dem Plattenkontaktverfahren arbeiten, das Gas nach vorhergehender Kühlung durch Berieselung mit verdünnter Schwefelsäure einer zweiten elektrischen Reinigung unterwerfen. Hier wird die nebelartig feinverteilte arsenige Säure unter ihrem Sublimationspunkt aus dem Gase ausgeschieden, ferner Selen sowie die aus den Kühlern mitgerissenen Säurenebel, so daß ein unbedingter Schutz der Kontaktmasse (Platin) vor Arsenvergiftung gewährt wird und die auf die elektrische Reinigung folgenden Trockner wesentlich entlastet werden. Diese elektrischen Entarsenierungsanlagen werden gleichfalls nach dem Plattentyp gebaut und sind in mehrere Einheiten, die einzeln vom Gasstrom abgeschaltet werden können, unterteilt (Abb. 254). Die Reinigung in diesen Entarsenierungsanlagen ist so vollkommen, daß auch durch die MARSHsche und ähnliche hochempfindliche Proben Arsen im Reingase nicht mehr deutlich nachweisbar ist.

Das elektrische Gasreinigungsverfahren wird auch vielfach zur Abscheidung von Schwefelsäurenebel aus den Abgasen von Konzentrationsapparaten und für die Abscheidung von Salpetersäure aus den Abgasen von Denitrierapparaten verwendet. Auch diese Apparate, die vorwiegend von der LURGI APPARATEBAU-GESELLSCHAFT ausgeführt wurden, sind nach dem Plattentyp gebaut. Als Baumaterial verwendet man Blei, Steinzeug und für Salpetersäure sehr reines Aluminium.

Die gleichen elektrischen Staubkammern, die man für die Staubabscheidung aus Kiesofengasen in der Schwefelsäureindustrie verwendet, werden auch in Zellstoffabriken gebaut, um auch hier die SO_2-Gase vollständig vom Staub zu befreien. Sie haben hier außer der weitgehenden Staubabscheidung noch die Bedeutung, daß die nichterwünschte SO_3-Bildung durch schnelle Abscheidung des als Kontaktsubstanz wirkenden Eisenoxydstaubes wesentlich herabgesetzt wird. Auch in Zellstoffabriken verwendet man vielfach noch elektrische Gasreiniger, um hinter den Kühlern die im Gase enthaltenen Schwefelsäurenebel vollständig abzuscheiden, damit die Gipsbildung im Calciumsulfitturm vermieden wird. Die Anordnung und Bauform ist in diesem Fall ähnlich wie in der Schwefelsäureindustrie.

Wirtschaftliches. Anlagen zur elektrischen Gasreinigung bauen in Deutschland: LURGI APPARATEBAU G. M. B. H., Frankfurt am Main; SIEMENS-SCHUCKERT-WERKE A. G., Berlin; OSKI A. G., Hannover; ELGA, ELEKTRISCHE GASREINIGUNG G. M. B. H., Kaiserslautern; die Zahl der Ende 1928 in Deutschland in Betrieb befindlichen elektrischen Gasreinigungsanlagen dürfte etwa 700 betragen. In Amerika werden COTTRELL-Anlagen gebaut von den INTERNATIONAL PRECIPITATION CO., Los Angeles, und WESTERN PRECIPITATION CHEMICAL ENGENEERS, New-York, in England von der LODGE COTTRELL LTD., London EC 4, und in Frankreich von A. L. STINVILLE, Paris VIII. In Amerika sind etwa 400, in England etwa 30 und in Frankreich etwa 50 Anlagen in Betrieb. Die amerikanischen Anlagen finden hauptsächlich Verwendung in Zementfabriken, Metallhütten, Hochofenwerken und Kokereien, die englischen Anlagen in der Schwefelsäureindustrie und den Hochofenwerken, die französischen Anlagen fast ausschließlich in der Schwefelsäureindustrie.

Literatur: SEELIGER, Die physikalischen Grundlagen der Elektrofiltrierung, *Ztschr. techn. Phys.* **1926**, 70. – R. DURRER, s. *Stahl u. Eisen* **39**, 1377. – H. FROITZHEIM, Die Elektrogasreinigung im Großbetrieb. Verlag Stahleisen, 1926. – MELDAU, Industriestaub S. 187. V.-D.-J.-Verlag, Berlin 1926.

F. Caspari.

Elektrokolloidale Metalle (*Heyden*), Elektroferrol, Elektrokupfer u. s. w. Dargestellt nach *D. R. P.* 326 655, indem Metalle in Gegenwart von Reduktionsmitteln, ev. unter Zusatz von Stabilisierungsmitteln, auf elektrischem Wege unter Wasser zerstäubt werden. Elektrocollargol (*Heyden*), besonders als Antisepticum bei Blasenspülungen empfohlen. Anwendung in Tabletten und Ampullen. *Dohrn.*

Elektrolyse ist die Zersetzung von Elektrolyten durch den elektrischen Strom. Oft erleiden die an den Elektroden durch den Strom entladenen Ionen weitere Umwandlungen, z. B. bilden bei der Chloralkali-Elektrolyse (Bd. **III**, 235) die an der Anode entladenen Chlorteilchen mit den aus dem Kathodenraum herzuwandernden

Hydroxylionen Hypochlorit. Man unterscheidet in solchen Fällen primäre und sekundäre Produkte der Elektrolyse. Es ist nicht immer leicht, die primären Produkte festzustellen, weil die Vorgänge an den Elektroden häufig verwickelter sind, als es auf den ersten Blick scheint. Die quantitative Seite der Elektrolyse wird durch das FARADAYsche Gesetz geregelt.

Literatur: F. FÖRSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig 1915. — R. LORENZ, Elektrolyse geschmolzener Salze. Halle 1905 06. — R. LORENZ und F. KAUFLER, Elektrochemie geschmolzener Salze. Leipzig 1906. — DANNEEL, Elektrochemie (Sammlung Göschen). *K. Arndt.*

Elektrolyte sind gemäß der Ionentheorie Stoffe, welche mehr oder minder in Ionen dissoziiert sind. Starke Elektrolyte, z. B. Kaliumhydroxyd, sind schon in mäßig verdünnter Lösung weitgehend, schwache Elektrolyte, z. B. Essigsäure, nur wenig in Ionen zerfallen. Der Grad der elektrolytischen Spaltung hängt aber auch sehr wesentlich von dem Lösungsmittel ab (s. Dissoziation, Bd. IV, 704). Weil allein die Ionen den elektrischen Strom durch den Elektrolyten tragen, so sind die starken Elektrolyte gute, die schwachen dagegen ziemlich schlechte Leiter. Man nennt die Elektrolyte auch Leiter zweiter Klasse zum Unterschied von den Leitern erster Klasse, bei denen die „metallische" Leitung nicht durch Ionen, sondern durch Elektronen besorgt wird. *K. Arndt.*

Elektromotorische Kraft, abgekürzt EMK, ist die Spannung in Volt, welche ein galvanisches Element gibt, wenn es durch einen überaus großen Widerstand geschlossen ist.

Die EMK hängt mit der Wärmetönung des stromliefernden Vorgangs (chemische Umsetzung, Konzentrationsänderung) gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik durch die Gleichung zusammen:

$$E - U = T\frac{dE}{dT},$$

worin E die Spannung, U die Wärmetönung (bezogen auf 1 Grammäquivalent und umgerechnet auf elektrisches Maß), T die absolute Temperatur, $\frac{dE}{dT}$ den Temperaturkoeffizienten des Elements bedeutet.

Die Klemmenspannung eines arbeitenden galvanischen Elements ist kleiner als die EMK, weil ein Teil der Spannung durch den inneren Widerstand des Elements aufgezehrt wird. Bei starker Stromentnahme wird die Spannung infolge Polarisation (s. d.) geschwächt.

Literatur: W. NERNST, Theoretische Chemie. Stuttgart 1913. — DANNEEL, Elektrochemie Sammlung Göschen). *K. Arndt.*

Elektron ist der Name für bestimmte Legierungen mit Magnesium als vorherrschendem Bestandteil (über 90%), die von *Griesheim* entwickelt wurden; es sind die für Konstruktionszwecke am meisten eingeführten Magnesiumlegierungen (s. d.). Zu ihrer Herstellung wird das Magnesium besonderen Reinigungsverfahren unterzogen und mit Aluminium, Zink, Kupfer und Mangan in wechselnden Mengen — je nach Verwendungszweck — legiert. Die silberweiße Legierung hat ein *spez. Gew.* von rund 1,8 und ist an trockener Luft gut beständig; an feuchter überzieht sie sich mit einer festhaftenden schützenden Oxydhaut. Gegen Alkalien (Laugen) ist Elektron passiv, von Säuren, außer Flußsäure, wird es leicht angegriffen; auch gegen Chloride ist es empfindlich. Die elektrische Leitfähigkeit beträgt 12—18 $\frac{m}{\text{Ohm} \cdot mm^2}$. Elektronmetall läßt sich bei 320—400° nach dem DICKschen Strangpreßverfahren verarbeiten, zu Formkörpern pressen und zu Blech verwalzen. Die Festigkeitseigenschaften schwanken je nach Zusammensetzung und Verarbeitung; nachstehende Zahlentafel gibt einige Beispiele. Die Elastizitätsgrenze (0,03 *mm*) beträgt bei Guß rund 5, bei gepreßtem Material 15—22 kg/mm^2, die 0,2%-Dehngrenze bei Guß rund 10, bei gepreßtem und gewalztem Material 15—28 kg/mm^2, je nach Zusammensetzung und Verarbeitung. Die Bearbeitbarkeit mit schneidenden Werkzeugen ist recht gut. Verwendung findet Elektron vorzugsweise im Luftschiff-, Flugzeug- und Automobilbau sowie im Leichtbau für Maschinen und Apparate.

Literatur: Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle; herausgegeben von der DEUTSCHEN GESELLSCHAFT FÜR METALLKUNDE IM VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE. Berlin 1927. Beuth-Verlag.

Zusammensetzung und Festigkeitseigenschaft von einigen Elektronlegierungen.

Bezeichnung	Behandlung	Chemische Zusammensetzung				Zugfestigkeit kg/mm²	Dehnung %	Kerbzähigkeit mkg/cm²
		Al %	Zn %	Mn %	Mg %			
AZF	Kokillenguß	4	3	0,2 – 0,5	Rest	20 – 23	6 – 10	0,7
AZG	Sandguß	6	3	0,2 – 0,5	„	17 – 20	3 – 5	0,5
V 1	gepreßt	10	–	0,2 – 0,5	„	34 – 37	7 – 9	0,4
AZM	„	6 – 6,5	1	0,2 – 0,5	„	28 – 32	12 – 16	1,2 – 1,4
Z 1 b	„	–	4,5	–	„	25 – 27	15 – 18	1,3
AM 503	gewalzt, weich	0,2 – 0,5	0,1 – 0,3	0 5 – 1	„	22 – 25	14 – 18	1
AM 503	„ hart	0,2 – 0,5	0,1 – 0,3	0,5 – 1	„	28 – 32	2 – 3	–
AZM	„ weich	6 – 6,5	1	0,2 – 0,5	„	28 – 32	12 – 16	1,2 – 1,4
AZM	„ hart	6 – 6 5	1	0,2 – 0,5	„	34 – 40	1 – 3	–

E. H. Schulz.

Elektronen. HELMHOLTZ erklärte das FARADAYsche Gesetz dadurch, daß die Elektrizität aus Atomen besteht; STONEY gab diesen den Namen Elektronen. Die Erforschung der Kathodenstrahlen lieferte Mittel, das nicht weiter teilbare Elementarquantum der Elektrizität zu berechnen; man fand seine „Masse" rund 2000mal kleiner als die des Wasserstoffatoms. Nach jener überaus fruchtbaren Auffassung ist z. B. das Wasserstoffion die Verbindung eines Wasserstoffatoms mit einem positiven Elektron. Während in Elektrolyten bei Stromdurchgang die positiven und die negativen Elektronen mitsamt ihren stofflichen Trägern wandern, besteht die metallische Leitung in einer Bewegung freier negativer Elektronen. Beim Erhitzen oder beim Bestrahlen mit kleinwelligem Licht senden die Metalle freie negative Elektronen aus, während die positiven Elektronen gebunden sind. Auf Grund der Elektronentheorie erklärt man auch die thermoelektrischen Erscheinungen.

Literatur: W. WIEN, Über Elektronen. Leipzig 1909. – MÜLLER-POUILLETs Lehrbuch der Physik. Braunschweig. *K. Arndt.*

Elektroosmose nennt man die mit Hilfe elektrischer Felder hervorgerufene Bewegung einer Flüssigkeit gegen feste Grenzflächen. Eng damit verbunden ist die Wanderung von Kolloidteilchen in Solen; man nennt sie Elektrophorese, je nach der Richtung auch Kataphorese oder Anaphorese. Diese elektrokinetischen Wirkungen des elektrischen Feldes, nämlich mit Hilfe einer von außen angelegten elektromotorischen Kraft (*EMK*) eine mechanische Bewegung einer Flüssigkeit gegen eine feste Phase hervorzurufen oder umgekehrt, sind Ausflüsse der Eigenschaft der Kolloidteilchen, an ihrer Oberfläche elektrische Ladungen anzunehmen.

Die Elektroosmose sowie die hier ebenfalls zu besprechende Elektrophorese sind somit Grenzflächenerscheinungen, die man durch eine äußere elektromotorische Kraft oder durch gegenseitige Lageveränderungen hervorruft und unter dem Oberbegriff elektrokinetische Erscheinungen zusammenfaßt. Einen Überblick über die möglichen Vorgänge gibt nachstehender Überblick von H. FREUNDLICH (s. Literatur).

A. Eine von außen angelegte *EMK* erzeugt eine Bewegung:

1. der Flüssigkeit gegen eine feste Grenzfläche: Elektroosmose;

2. fester Teilchen gegen die Flüssigkeit: Elektrophorese;

B. Eine von außen hervorgerufene Bewegung erzeugt eine *EMK*.

1. Die Flüssigkeit wird gegen die feste Grenzfläche bewegt: Strömungsströme (Strömungspotentiale);

2. der feste Körper wird gegen die Flüssigkeit bewegt: Erschütterungsströme, Ströme durch fallende Tropfen u. s. w.

QUINCKE (*Ann. Physik* [2] **113**, 574 [1861]; vgl. dazu GRAF SCHWERIN, *D. R. P.* 228 117) hatte schon bereits sehr früh angenommen, daß in irgend einem heterogenen System, also bei einer gegen einen festen oder gasförmigen Körper oder gegen eine zweite Flüssigkeit angrenzenden Flüssigkeit die beiden sich berührenden Bestandteile des Systems an ihrer Grenzfläche sich gegenseitig elektrisch laden. Gelangt nun ein solches System in ein elektrisches Potentialgefälle, so werden elektrostatische Wirkungen eintreten; es wird der positiv geladene Teil des Systems in der Richtung des positiven,

der negativ geladene Teil des Systems in der des negativen Stromes bewegt werden; somit werden beide auseinandertreten und sich gegeneinander bewegen, ganz wie die Ionen eines Salzes unter einem Potentialgefälle es tun. Später hat v. HELMHOLTZ gezeigt, daß unter solcher Annahme die Tatsachen auch in ihren quantitativen Beziehungen zu den Stromgrößen zu übersehen sind, wenn man nämlich annimmt, daß auf den festen Wänden und mit ihnen gleich geladen eine sehr dünne Flüssigkeitsschicht ruht und an ihr entlang die entgegengesetzt geladenen Flüssigkeitsteilchen verschoben werden.

Er betrachtet die Grenzflächenspannung oder das elektrokinetische Potential ξ, wie diese *EMK* bezeichnet wird, als die eines Kondensators von der Ladung ξ in einem Medium der Dielektrizitätskonstante ε; für den hydrostatischen Druck P, den die Höhendifferenz h bei dem angelegten Potential E und einem Capillarenhalbmesser r ergibt, liefert die Theorie den Wert: $P = \frac{2\xi E\varepsilon}{\pi r^2}$; P und ebenso die Steighöhe h sind somit der angelegten Spannung direkt und dem Quadrate des Radius r der Capillaren umgekehrt proportional.

Die genaue Erforschung der Beziehungen der Strommenge zu der elektroosmotisch bzw. elektrophoretisch transportierten oder gar an den Elektroden entladenen Stoffmengen stößt auf große Schwierigkeiten; denn sofern diese Vorgänge in Gegenwart von Elektrolyten vor sich gehen, werden sie von einer Elektrolyse begleitet sein, und der auf diese entfallende Stromanteil kann jenen nicht zu gute kommen. Dieser Anteil ist aber kaum zu bestimmen, da der Bestand vieler Suspensionen bekanntlich gerade dadurch entscheidend beeinflußt wird, daß sie oberflächlich Ionen adsorbiert enthalten. Werden diese an den Elektroden entladen, so werden sie sich wie elektrolytisch überführte Ionen verhalten, während die Suspensionen, die von ihnen in Lösung gehalten waren, an den Elektrolyten sich abscheiden, ohne daß aus der Menge der Elektrolysenprodukte ein auf diese Abscheidung entfallender Stromanteil erkennbar würde.

In der Technik haben naturgemäß die entstehenden hydrostatischen Drücke P, wie sie die HELMHOLTZsche Formel liefert, nur geringes Interesse; verlangt wird eine Angabe über die in der Zeiteinheit transportierte Flüssigkeitsmenge. Für diese Größe liefert die Theorie die Beziehung: $v = \frac{q\xi E\varepsilon}{4\pi\eta \cdot l}$.

In dieser Formel bedeutet q den Querschnitt des Diaphragmas, d. h. die Summe der Querschnitte des als Bündel von Capillaren aufzufassenden Materials, l den gegenseitigen Abstand der beiden Elektroden und η den Koeffizienten der inneren Reibung der Flüssigkeit. Man arbeitet daher günstig mit dünnen Schichten von großer Oberfläche und bei möglichst hoher Spannung. Besondere Sorgfalt muß bei der Elektroosmose von Flüssigkeiten der geeigneten Wahl des Diaphragmenmaterials zugewendet werden, dessen Ladungszustand für den Ablauf des Vorganges von grundlegender Bedeutung ist. Negative Diaphragmen treiben besonders wirksam Alkalien zur Kathode; Säuren dagegen werden, da das Wasser nicht mitgeht, durch negative Diaphragmen nur ungern zur Kathode geführt. Dagegen gehen Säuren umso besser durch positive Diaphragmen hindurch zur Anode. Gilt es also, mit Hilfe von Diaphragmen Lösungen von Ionen zu befreien, so unterstützt die Elektroosmose sowohl den rein elektrolytischen Effekt als auch die Dialyse (GRAF SCHWERIN).

Da man bei Diaphragmen aber außer dem elektrischen Potential, das von der chemischen Natur der Flüssigkeit und des Diaphragmas abhängt, auch die Porengröße des letzteren in der Hand hat, so kann man durch geeignete Wahl und Anordnung der Diaphragmen die mit den Ionen im Gleichgewicht befindlichen Kolloide selbst durch Diaphragmen wandern lassen und fraktionieren und durch dahintergeschaltete andere Diaphragmen die Kolloide dann von den adsorbierten Ionen befreien.

In der Praxis wird man es daher bei der technischen Verwertung der elektroosmotischen Erscheinungen fast immer auch noch mit elektrodialytischen Erscheinungen zu tun haben. Besondere Bedeutung erlangt hat die Elektrodialyse, also die Dialyse im elektrischen Potentialgefälle, die sich als komplexer Vorgang aus Dialyse, Elektrolyse und Elektrophorese darstellt und daher hier ebenfalls besprochen werden soll.

Erwähnt muß auch noch werden die Elektroultrafiltration (H. BECHHOLD und A. ROSENBERG, *F. P.* 584 414; *E. P.* 232 077; *Biochem. Ztschr.* **157**, 85 [1925]), die eine Ultrafiltration im elektrischen Potentialgefälle ist und deren Gesetzmäßigkeiten, entsprechend dem Hinzutreten einer neuen Variablen, noch verwickelter sind als die der Elektrodialyse (H. BECHHOLD und E. HEYMANN, *Biochem. Ztschr.* **171**, 38 [1926]).

Die elektroosmotischen und elektrophoretischen Erscheinungen sind verschiedenster technischer Nutzanwendungen fähig. Es ist das Verdienst des GRAFEN BOTHO SCHWERIN, die hierfür sich bietenden mannigfachen Möglichkeiten erkannt und Wege gewiesen zu haben, auf denen diese Erscheinungen technische Verwertung finden können. Sein Mitarbeiter W. G. RUPPEL und dessen Schule haben dann die an technischen Stoffen gewonnenen Erkenntnisse auf Fragen der Immunochemie und Serologie mit Erfolg übertragen, während unabhängig von diesen

Forschern der Schweizer CHARLES DHÉRÉ und der Wiener WO. PAULI sich um die Einführung der von SCHWERIN angegebenen elektrophoretischen Arbeitsweisen, insbesondere der Elektrodialyse — den Begriff haben zuerst in der *D. R. P.*-Schrift 136 670 vom 17. November 1901 A. KOLLREPP und A. WOHL angewendet —, in die Biochemie verdient gemacht haben.

Die wirtschaftlichen Erfolge dieser Verfahren sind im allgemeinen hinter den Erwartungen zurückgeblieben, so daß heute in der Technik bis auf einzelne wenige Ausnahmen diese Arbeitsweise bei Systemen flüssig-fest nicht mehr angewendet wird. Die Ursache dieses wirtschaftlichen Versagens der Elektroosmose bzw. Elektrophorese dürfte durch die in wässerigen Systemen stets vorhandenen Elektrolyte und den dadurch bedingten großen Stromverbrauch bedingt sein, der bei wohlfeilen Stoffen, wie Torf, Kaolin u. dgl. sehr ins Gewicht fällt. Bei wertvollen Stoffen, wie Serum, Eiweiß, Kautschuk u. dgl., spielen naturgemäß die Stromkosten eine geringere Rolle, und es ist daher nicht weiter verwunderlich, daß hier die SCHWERIN-RUPPELsche Arbeitsweise festen Fuß fassen konnte. Gut eingeführt in die Technik hat sich auch verschiedentlich die Elektrodialyse, besonders zur Reinigung von Wasser, also von Systemen relativ geringen Elektrolytgehaltes. Große Schwierigkeiten bietet heute noch die Diaphragmenfrage sowie der Bau geeigneter Apparaturen für die Großtechnik; letzteres leuchtet ein, wenn man sich vergegenwärtigt, daß aus Gründen eines wirtschaftlich tragbaren Stromverbrauchs die einzelnen Zellen nur 5—8 *cm* breit sein dürfen und daß als einziges Diaphragmenmaterial praktisch nur Segeltuch zur Verfügung steht.

Von den technisch versuchten Anwendungsmöglichkeiten der elektroosmotischen Erscheinungen wären die folgenden zu nennen, wobei der von E. MAYER (s. Literatur) gegebenen Einteilung gefolgt werden soll.

Entwässerungsverfahren. Diese Verfahren verwerten die Elektrophorese, nämlich die bei Bestehen eines Potentialgefälles eintretende Wanderung der dispersen Phase der meist wässerigen Suspension nach einer der Elektroden, wo sie sich in Form einer weitgehend entwässerten Schicht ansetzt, während das Dispersionsmittel Wasser nach der entgegengesetzten Elektrode wandert und dort abfließt. Diese elektrophoretischen Erscheinungen können prinzipiell überall dort Anwendung finden, wo die Notwendigkeit auftritt, die Trennung feiner, schlammförmiger, schwer entwässerbarer Suspensionen durchzuführen, sei es zur Gewinnung der dispersen Phase, sei es zur Befreiung des Wassers von den als Verunreinigungen auftretenden Kolloiden.

In untenstehender Tabelle finden sich die wichtigsten technischen Verfahren zur elektrophoretischen Entwässerung zusammengestellt.

Elektroosmotische Entwässerungsverfahren.

D. R. P. 124 509	GRAF SCHWERIN	Der in Breiform vorliegende Stoff wird in unmittelbare Berührung mit den Elektroden gebracht
„ „ „ 124 510	„	Vorrichtung zur Durchführung vorgenannten Verfahrens, bei der die Elektroden als konische Zylinder ausgebildet sind, durch die mittels einer Schnecke das zu entwässernde Gut hindurchgepreßt wird, wobei die Kathode für Flüssigkeiten durchlässig sein muß
„ „ „ 128 085	„	Vorrichtung zur Entwässerung in Form eines perforierten, als Kathode dienenden Kastens
„ „ „ 131 932	„	Ausbildung der Anode als Preßplatte, die auf das Gut drückt
„ „ „ 154 114	MOELLER & PFEIFER	Schraubenpresse zur Erzeugung hoher Drucke während der Elektroosmose
„ „ „ 179 085 „ „ „ 179 086	GRAF SCHWERIN	Abscheidung der abzuscheidenden Stoffe auf den Elektroden vorgeschalteten Diaphragmen
„ „ „ 181 841	„	Fraktionierte Abscheidung auf Diaphragmen verschiedener Durchlässigkeit

D. R. P. 233 281	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Zusatz von Elektrolyten zum Solgemisch
„ „ „ 310 681	„	Ausbildung einer Elektrode als Trommel und der anderen als endloses Band
„ „ „ 314 338	„	Ausbildung von drehbaren Zellenwänden zwecks Veränderung ihres Abstandes
„ „ „ 316 443	„	Ausbildung der Lager der Drehzellen als Abflußorgane für die Flüssigkeit
„ „ „ 316 444	„	Ausbildung der Elektroden als endloses Band
„ „ „ 311 052	„	Vorbehandlung des zu behandelnden Gutes mit elektroosmotischen Abwässern
„ „ „ 317 403	„	Vorrichtung zur Veränderung des Elektrodenabstandes zwecks Druckerzeugung auf das zu entwässernde Gut
„ „ „ 335 108	„	Kombination von Saugwirkung und Elektroosmose

Technisch zuerst in Angriff genommen worden ist vom GRAFEN SCHWERIN die Torfentwässerung, die auch in einem Versuchsbetrieb — Wildenhoff in Ostpreußen — erprobt wurde. Der Weltkrieg verhinderte die weiteren Arbeiten, so daß ein endgültiges Urteil über den volkswirtschaftlichen Wert des Verfahrens nicht gegeben werden kann. GRAF SCHWERIN bzw. die von ihm gegründete ELEKTRO-OSMOSE A.-G. ließen sich nachstehende Verfahren und Apparaturen zur Durchführung dieses Verfahrens schützen.

Elektroosmotische Torfentwässerung.

D. R. P. 150 069	GRAF SCHWERIN	Zusatz solcher Stoffe, die an der Kathode die OH'-Konzentration vergrößern
„ „ „ 155 453	„	Durchführung der Elektroosmose unter Druck auf die Masse
„ „ „ 163 549 „ „ „ 166 742	„	Vorbeiführung des zu entwässernden Gutes an den Elektroden, die selbst in Ruhe sind
„ „ „ 185 189	„	Gleichzeitige Erwärmung des Gutes
„ „ „ 239 649	„	Regelung der Acidität an den Elektroden durch Zufuhr entsprechender Elektrolyte (*D. R. P.* 150 069)
„ „ „ 277 900	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Vorherige feinste Zerkleinerung des zu behandelnden Gutes
„ „ „ 279 495	„	Zusatz von anderen Kolloiden neben Elektrolyten zur Ionenregulierung
„ „ „ 266 971	„	Elektroosmose in Filterpressen bei Über- oder Unterdruck (F. ULZER, *Ztschr. angew. Chem.* 28, 308 [1915])
„ „ „ 306 666	BERGMANN ELEKTRIZITÄTS-GES.	Schneidevorrichtung zur Entfernung der elektroosmotisch abgeschiedenen Stoffe
„ „ „ 311 053	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Elektrische Isolierung der außerhalb der eigentlichen Entwässerungskammern liegenden Räume
„ „ „ 311 663	„	Anordnungen der Füllöffnungen der elektroosmotischen Filterpressen
„ „ „ 316 494	„	Zuführung des Gutes längs der Elektroden, an denen es abgeschieden wird
„ „ „ 316 495	„	Anbringung von Distanzbolzen zwischen den Elektroden
„ „ „ 316 496	„	Befestigungsvorrichtung für die Elektroden
„ „ „ 336 333	„	Entwässerung von Torf in der Grube mittels besonderer Vorrichtungen
„ „ „ 345 251	„	Nutzbarmachung des Abdampfes einer Dampfkesselanlage bei der elektroosmotischen Torfentwässerung
„ „ „ 347 598	„	Zwischenschaltung besonderer Räume zwischen den Elektrodenkammern und den Entwässerungskammern

Auch die elektrokinetische Ton- und Kaolinreinigung ist bereits in mehreren Versuchsbetrieben praktisch erprobt worden. Tonbrei wird unter Zusatz eines Elektrolyten, z. B. Wasserglas, in den Solzustand übergeführt (*D. R. P.* 179 086, 181 841,

233 281, 241 177, 249 983, 305 450) und durch Sedimentation von mechanisch beigemengten Verunreinigungen befreit. Die so vorgereinigte Tonsuspension wird dann zweckmäßig in besonderen Vorrichtungen, elektroosmotischen Filterpressen oder in Osmosemaschinen, dem elektrischen Potentialgefälle ausgesetzt, wodurch die Tonteilchen zur Anode wandern und dort sich in fester, trockener Form ansetzen.

Die wichtigsten Verfahren sind folgende:

Elektroosmotische Ton- und Kaolinaufarbeitung.

D. R. P. 181 841	GRAF SCHWERIN	Fraktionierte Abscheidung des Gutes auf den Elektroden vorgeschalteten Diaphragmen
„ „ „ 241 177	„	Zusatz von Kolloiden zum zu entwässernden Gut (*D. R. P.* 233 281)
„ „ „ 249 983	„	Zusatz von Stoffen, denen im elektrischen Potentialgefälle selbst eine Wanderung zukommt
„ „ „ 253 563	„	Adsorption von Kolloiden ausgesprochen elektropositiven oder -negativen Charakters an den abzuscheidenden Stoffen
„ „ „ 274 039	„	Ausbringung feinstgemahlener Stoffe durch Elektroosmose
„ „ „ 397 898	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Naßschlamm wird nach elektroosmotischer Trocknung sogleich zu Zement gebrannt
„ „ „ 252 370	„	Elektroosmosemaschine (vgl. F. FOERSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen u. s. w.)
„ „ „ 263 454	„	Ausbildung der Strombahnen
„ „ „ 272 383	„	Ausbildung relativ kleiner Kathoden im Verhältnis zu den Anoden
„ „ „ 253 429	„	Verbindung der elektroosmotischen Tonabscheidung mit mechanischen Absatzverfahren
„ „ „ 305 217	A. GERLACH	Ausbildung der Anode als Zylinder und der Kathode als Walze, deren einzelne Sektoren elektrisch-nichtleitend miteinander verbunden sind

Von weiteren Entwässerungsverfahren sind noch zu erwähnen die zur Entwässerung von Farbstoffpasten (*D. R. P.* 320 149), von Kohleschlamm zwecks Gewinnung des Kohleschlammes (*D. R. P.* 298 127), u. s. w.; doch sind all diese Arbeitsweisen nie aus dem Versuchsstadium herausgekommen. In den Handel gekommen ist unter den Namen Salusil die aus Wasserglas normal gefällte Kieselsäure, die durch Zusatz geringer Elektrolytmengen, wie z. B. Ammoniak, in den Solzustand übergeführt und dann durch elektrophoretische Wanderung an der Anode zur Abscheidung gebracht wird.

Große wirtschaftliche Erfolge erzielte die elektrophoretische Arbeitsweise in der Kautschukindustrie. Im Jahre 1908 hatte bereits TH. COCKERILL ein Verfahren angegeben (*D. R. P.* 218 927), nach dem Kautschuk aus Latex auf elektro-osmotischem Wege zur Abscheidung gelangt, ohne aber den Charakter der Reaktion erkannt zu haben. Das heute, besonders in Amerika, angewandte Verfahren greift auf Versuche aus dem Laboratorium der EASTMAN KODAK LTD. (*A. P.* 1 476 374) und des ungarischen Forschers P. KLEIN (*E. P.* 223 189) zurück, die ihrerseits auf Arbeiten des GRAFEN SCHWERIN fußen.

Bei diesen Verfahren wird besondere Vorsorge dafür getroffen, daß der an der Anode sich entwickelnde Sauerstoff das Niederschlagen des Kautschuks an der Anode nicht behindert. Zu diesem Zwecke wird diese in besonders poröser Form in verschiedenster Art ausgestaltet, oder es werden ihr entsprechende Diaphragmen vorgeschaltet. In der deutschen Patentliteratur ist über diese Verfahren nichts zu finden weshalb in der folgenden Tabelle, die eine kurze Übersicht der einzelnen Anordnungen gibt, nur auf ausländische Patentschriften verwiesen werden kann.

E. P. 223 189	ANODE RUBBER COMP. LTD., P. KLEIN	Umhüllung der Anode mit einer durchlässigen, nichtleitenden Form (Tondiaphragma)
„ „ 245 177	ANODE RUBBER COMP. LTD. und P. KLEIN und A. SZEGVÁRI	Einschaltung eines Siebes zwischen den Elektroden zwecks Ableitung der Gase
„ „ 246 532	„	Verwendung gasadsorbierender Stoffe als Anoden und Zusatz solcher zur Emulsion
„ „ 251 271	EASTMAN KODAK CO., L. M. EBERLIN, C. L. BERL und S. E. SHEPPARD	Anodenbezug mit hygroskopischen Stoffen, wie Leim u. s. w. (*A. P.* 1 589 325)
„ „ 253 085	„	Zusatz reduzierender Stoffe zur wässerigen Emulsion zwecks Verhinderung der Sauerstoffentwicklung an der Anode
„ „ 253 091	„	Verwendung gasdurchlässiger Anoden
„ „ 261 700	„	Apparaturanordnung
„ „ 268 717	„	Zusatz leicht oxydierender Stoffe zum Anodenraum oder Herstellung der Anoden aus solchen (*Zn, Mg*)
„ „ 269 504	„	Ablösung des niedergeschlagenen Kautschuks entweder durch Erhitzen oder durch Elektrophorese unter Wendung der Stromrichtung oder mit chemischen Mitteln
„ „ 269 505	„	Verhinderung der Gasentwicklung durch Zusatz oxydierender und polarisierender Stoffe (PbO_2)
A. P. 1 589 327 „ „ 1 589 328 „ „ 1 589 330 „ „ 1 589 331 „ „ 1 589 332	„	Lösungen von Kautschuk oder Celluloseestern werden mit Schutzkolloiden oder Emulgierungsmitteln in einer Kolloidmühle gemischt und dann der Kautschuk oder die Celluloseester elektrophoretisch an der Anode abgeschieden

Bei den Diaphragmenverfahren kommt das zu behandelnde Gut mit den Elektroden nicht direkt in Berührung; es ist von diesen durch die Diaphragmen getrennt (Abb. 225 und 256). Neben rein elektrokinetischen Vorgängen spielen bei diesen Verfahren auch elektrolytische Prozesse, wie schon erwähnt, eine große Rolle. Ohne eine scharfe Grenze zwischen den einzelnen Verfahrensarten zu ziehen, seien hier die elektrodialytischen Verfahren ebenfalls mitbesprochen. Die Diaphragmenverfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß man das zu reinigende Gut zwischen mindestens zwei Diaphragmen einem elektrischen Potential aussetzt und dabei gleichzeitig dafür Sorge trägt, daß die an den Elektroden sich abscheidenden Elektrolyseprodukte für sich getrennt gewonnen oder auch abgeführt werden. Damit in Verbindung ist es naturgemäß durch Diaphragmen entsprechend abgestimmter Ladung auch möglich, suspendierte Teilchen elektrophoretisch zur Abscheidung zu bringen, die dann in besonderen Zwischenräumen vor den Elektroden gesammelt werden.

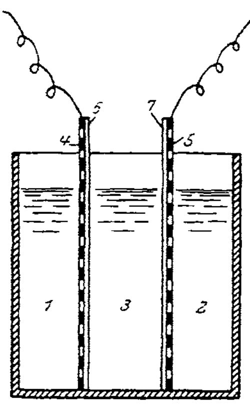
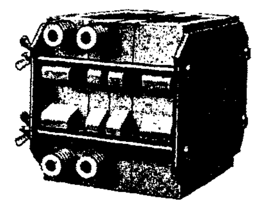


Abb. 255. Schema eines Elektrodialysierapparates nach GRAF SCHWERIN.

In der Abb. 255 wird durch die beiden Diaphragmen *6* und *7* die Zelle in die Räume *1*, *2* und *3* geteilt. Hinter den Diaphragmen liegen die Pole *4* und *5*. In den Mittelraum *3* kommt das zu reinigende Gut (Serum u. s. w.), in *1* und *2* destilliertes Wasser. Das Diaphragma *7* besteht aus Pergament, *6* aus tierischer Haut.

Abb. 256 zeigt den gleichen Apparat in photographischer Darstellung.


Abb. 256. Elektrodialysierapparat nach GRAF SCHWERIN der DEUTSCHEN TON- & STEINZEUGWERKE A. G., Berlin.

Auf die große Bedeutung der Wahl geeigneter Diaphragmen für alle diese Verfahren ist schon eingangs hingewiesen worden. Positive Diaphragmen, die in elektrischer, chemischer, mechanischer Hinsicht und in bezug auf ihre Haltbarkeit allen Anforderungen für alle Verwendungszwecke in vollkom-

mener Weise entsprechen, gibt es noch nicht (vgl. *D. R. P.* 334 233). Mit der Wahl des positiven Diaphragmas hängt vielfach die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zusammen, insbesondere überall dort, wo die Trennung von Krystalloiden und Elektrolyten oder von Nichtelektrolyten und Kolloiden bezweckt wird. Auf die praktische Wichtigkeit der elektrischen Ladung der Diaphragmen ist bereits vom GRAFEN SCHWERIN hingewiesen worden. Seinem *D. R. P.* 266 825 liegt schon die Erkenntnis zugrunde, daß die Natur des Diaphragmas je nach dem Stoff, aus dem es besteht, in bezug auf seine Ladefähigkeit verschieden sein kann. Die zu trennenden Stoffe trennen sich, entsprechend der Höhe der Potentialdifferenz ihrer eigenen Ladung zur Ladung des Diaphragmas, indem die einen vom Diaphragma zurückgehalten werden, während die anderen hindurchgehen. Von theoretischer Seite sind entgegen den Erfahrungen der Technik Bedenken gegen die Bedeutung der Diaphragmenladung erhoben worden; doch sind heute diese Fragen ziemlich geklärt. Benutzt man starke Ströme bei hohen Spannungen (SCHWERIN), so sind die erzielten Effekte wesentlich durch die Diaphragmen bedingt; arbeitet man dagegen mit sehr schwachen Strömen, so ist es weitgehend gleichgültig, welche Diaphragmen man verwendet. Allerdings darf dabei nicht vergessen werden, daß bei einer solchen Arbeitsweise elektrokinetische Effekte überhaupt kaum mehr eine wesentliche Rolle spielen. Nachstehend sind in Tabellenform die charakteristischen Merkmale der wichtigsten Diaphragmen-Verfahren kurz angegeben.

Elektrodialytische Verfahren.

Allgemeines, Elektroden, Diaphragmen.		
D. R. P. 265 628	GRAF SCHWERIN	Prinzipielle Anordnung (vgl. J. REITSTÖTTER, *Kolloid-Ztschr.* 43, 35 [1927])
" " " 291 672	"	Dispersoidanalytische Trennung mittels entsprechend abgestimmter Diaphragmen
" " " 295 043 " " " 295 666	"	Elektrodialyse unter Rühren. Anordnung der Elektroden möglichst nahe den Diaphragmen
" " " 305 364	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	$Al(OH)_3$-Gewinnung durch Elektrodialyse eines Aluminat-Säure-Gemisches
" " " 266 825	GRAF SCHWERIN	Verwendung von Diaphragmen bestimmter Ladung
" " " 334 233	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Beeinflussung des Ladungszustandes der Diaphragmen durch Veränderung des Adsorptionszustandes
" " " 329 720	A. NATHANSON	Positive Diaphragmen aus oxydierendem Material
" " " 437 909	*I. G.* und J. REITSTÖTTER	Positive Diaphragmen aus mit Polymeren des Formaldehyds gehärteter Gelatine
" " " 410 164	ELEKTRO-OSMOSE A.-G., E. LANGSTEIN u. K. WOLF	Positive Diaphragmen aus mit Chinon gehärteter Gelatine
" " " 354 327	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Ionenregulierung (R. STERN, *Biochem. Ztschr.* **144**, 123 [1924]; G. LASCH und J. REITSTÖTTER, ebendort **190**, 84 [1927]; dagegen WO. PAULI, ebendort **152**, 355 [1924])
" " " 271 001	"	Diaphragmen aus regenerierter Cellulose
Dän. P. 33578	"	Chromgelatine-Pergament-Diaphragmenkombination (R. STERN, *Biochem. Ztschr.* **144**, 120 [1924]; H. FREUNDLICH und F. LOEB, ebendort **150**, 522 [1924])
D. R. P. 283 886	"	Kolloide SiO_2 durch elektrophoretische Abscheidung aus im Anodenraum befindlichen Alkalisilicaten (vgl. auch *D. R. P.* 285 025, 312 958)
" " " 294 667	"	Elektroosmotische Abscheidung unter gleichzeitiger elektrodialytischer Reinigung
Ö. P. 97694	WOLFF & CO., E. CZAPEK und R. WEINGAND	Elektroosmotische Filmbelegung
Schwz. P. 117 374	"	Viscosefällung mit gleichzeitiger Färbung im elektrischen Feld

Proteine.

E. P. 5749 (96)	D. WINKLER	Reinigung von Albumosen und Eiweißabbauprodukten mittels elektrischen Stromes
D. R. P. 167 853	GRAF SCHWERIN	Zellkörper und organische Kolloide werden in wässeriger Suspension zwischen Elektroden einem elektrischen Potential ausgesetzt
„ „ „ 293 762 „ „ „ 293 188	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Behandlung von Leim und Gelatine im Dreizellenapparat
„ „ „ 436 520	*I. G.* und J. REITSTÖTTER	Auf bestimmtes *pH* gepufferte Eiweißsole werden zwischen abgestimmten Diaphragmen elektrodialysiert bis zum Leitfähigkeitsminimum
„ „ „ 437 900 „ „ „ 448 7[illegible]5	*I. G.*, W. DIETERLE, O. MATTHIES und J. REITSTÖTTER	Elektrodialytische Abscheidung photographisch wirksamer Substanzen aus Eiweißstoffen
„ „ „ 450 635	*I. G.*, J. EGGERT und J. REITSTÖTTER	Elektrodialytische Reinigung von Mangandioxyd-Eiweiß-Gemischen für photographische Zwecke

Glucoside.

D. R. P. 28353	L. H. DEPREISIS	Elektrodialytische Entfernung von Alkalien und Erdalkalien aus Zuckersäften
„ „ „ 41714	E. WOLLHEIM	Unterstützung der Elektrophorese durch Flüssigkeitsniveauunterschiede
„ „ „ 50443	E. MAIGROT und J. SABATES	Dreizellenapparat zur Elektrodialyse von Zucker
„ „ „ 78972	G. E. CASSEL und D. KEMPE	Zufuhr von Alkali in den Anodenraum während der Elektrodialyse von Zucker
„ „ „ ~~111 234~~ 448 324	A. BAUDRY	Lösliche Elektroden zwecks Vermeidung von Neutralitätsstörungen
„ „ „ 124 430	GRAF SCHWERIN	Zweizellenapparat mit perforierter Kathode
„ „ „ 131 894	H. ASCHERMANN	Elektroden aus Metallsulfiden bei Dreizellenapparaten
„ „ „ 136 670	A. KOLLREPP und A. WOHL	Fällung des Zuckersaftes mit basischen Zinksalzen und elektrodialytischer Abscheidung dieser
„ „ „ 148 971	GRAF SCHWERIN	Umschichtung der Kathode mit Kohle (Elektrodenanordnung)
„ „ „ 152 591	„	Apparatur zur elektroosmotischen Zuckergewinnung und -reinigung
Ö. P. 89930	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Reinigung von Zucker nach dem SCHWERINschen Prinzip im Dreizellenapparat
E. P. 248 998	„	Laktosereinigung nach dem SCHWERINschen Prinzip im Dreizellenapparat
D. R. P. 423 695	ELEKTRO-OSMOSE A.-G., W. DIETRICH, M. NILGES und W. G. RUPPEL	Reinigung und Gewinnung von Milchzucker aus Molke nach dem SCHWERINschen Prinzip im Dreizellen-Apparat

Antikörper und Hormone.

D. R. P. 355 666	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Elektrodialyse von Serum. Gewinnung von Globulinen und Albuminen (J. REITSTÖTTER, *Österr. Chemiker-Ztg.* 25, 29 [1922]; G. ETTISCH und W. BECK, *Biochem. Ztschr.* 171, 443 [1926])
„ „ „ 396 663	„	Spezifische Impfstoffe durch Elektrodialyse abgetöteter Bakterienextrakte
„ „ „ 397 551	„	Ablösung von Bakterien im elektrischen Feld im Dreizellenapparat (Gleichstrom) und Gewinnung von Bakterienextrakten, die gegebenenfalls mit Schutzkolloiden versehen werden
„ „ „ 356 257	„	Abtötung von Mikroorganismen im elektrischen Feld
„ „ „ 397 888	„	Pathogenberaubung
„ „ „ 423 822	ELEKTRO-OSMOSE A.-G. und W. G. RUPPEL	Elektrodialytische Trennung von Antikörpern und spezifischen Impfstoffen durch Elektrodialyse
„ „ „ 353 307	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Abscheidung der Euglobuline aus Serum

D. R. P. 375 293	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Elektrolytfreie Paraglobul ne durch Elektrodialyse entsprechender Eiweißgemische (W. RUPPEL, *Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **30**, 314 [1920]; WO. PAULI und J. MATULA, *Biochem. Ztschr.* **99**, 225 [1919])
„ „ „ 383 481	„	Sterilisierung mittels starker Ströme und unter Anwendung von Diaphragmen
	Alkaloide.	
D. R. P. 348 853	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Elektrodialyse von Pflanzen (I. TRAUBE, *Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* 25, 379 [1915])
	Alkohole, Ester und Sonstiges.	
D. R. P. 296 053	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Elektrodialyse von Celluloseestern
„ „ „ 305 118	„	Zusatz von $(OH)'$ zu den zu behandelnden Stoffen und darauffolgende Elektrodialyse
„ „ „ 348 136	„	Entfernung instabiler Nitroprodukte aus Nitrocellulosen (vgl. *D. R. P.* 305 572)
„ „ „ 354 235	„	Elektrodialyse von Rohglycerin, allenfalls in der Wärme
„ „ „ 307 701	„	Zuführung der verdünnten Flüssigkeit nach Maßgabe ihres *spez Gew.*
„ „ „ 307 702	„	Ausnutzung der bei der Elektrodialyse freiwerdenden Wärme
„ „ „ 309 260	„	Durchdringung von Celluloseestern mit Gelatinierungsmitteln auf elektroosmotischem Wege
„ „ „ 334 120	SIEMENS-SCHUCKERT	Elektrodialyse strömenden Erdöls bei hoher Spannung (E. MAYER, l. c. S. 128)

Wirtschaftliche Bedeutung haben von diesen Verfahren eigentlich nur die zur Reinigung und Fraktionierung von Eiweiß und Seren erlangt; wie weit sie zur Gewinnung photographisch wertvoller Substanzen geeignet sind, kann noch nicht abgesehen werden. Ihr bisheriges Scheitern in der Zuckerindustrie dürfte an dem Mangel geeigneter Apparaturen für die zu bewältigenden Flüssigkeitsmengen liegen. Dagegen sind Erfolge erzielt worden bei der Wasserreinigung für kleinere Betriebe und für solche Zwecke, wo es sich nur um die Befreiung der Hauptmenge der vorhandenen Elektrolyte, wie etwa in der Brauindustrie, handelt. Sind große Flüssigkeitsmengen zu bewältigen, so scheitern auch hier diese an sich recht bequemen und auch einigermaßen sicheren Verfahren. Nach den Angaben der SIEMENS ELEKTRO-OSMOSE G. M. B. H., Berlin-Siemensstadt, besteht ein für Laboratoriumszwecke geeignetes Aggregat zur elektrischen Wasserreinigung aus 10 Einzel-Dreizellensystemen, die filterpressenartig zusammengesetzt sind (vgl. auch *Chem.-Ztg.* **53**, 52 [1929]) (schematische Darstellung in Abb. 257).

Dem Mittelraum *M* der Abb. 258 des ersten Systems wird das Rohwasser zugeführt, das dann durch eine Heberanordnung von Mittelraum zu Mittelraum geführt und dabei immer mehr gereinigt wird, so daß es die letzte Zelle bei richtiger Regelung der Durchflußgeschwindigkeit und der angelegten elektrischen Spannung und Stromstärke als praktisch elektrolytfreies Wasser verläßt. Um eine

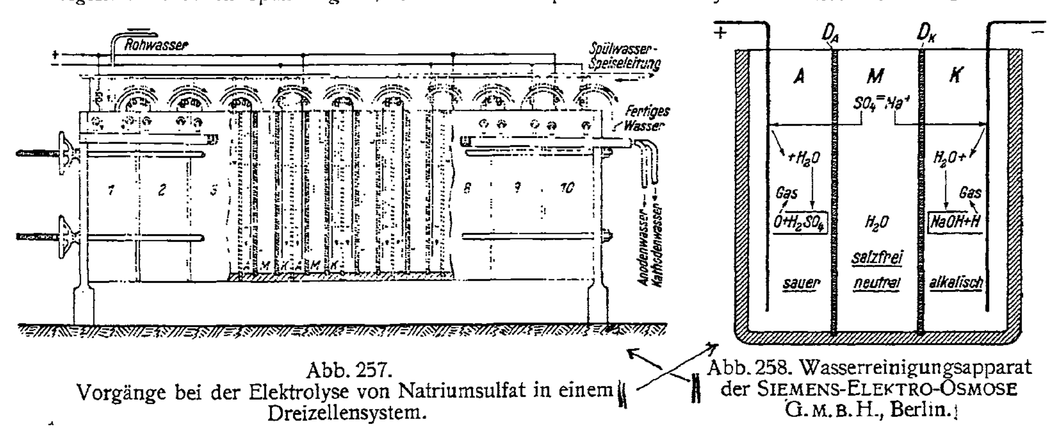


Abb. 257.
Vorgänge bei der Elektrolyse von Natriumsulfat in einem Dreizellensystem.

Abb. 258. Wasserreinigungsapparat der SIEMENS-ELEKTRO-OSMOSE G. M. B. H., Berlin.

Seite 409 sind die Unterschriften der Abb. 257 und 258 auszuwechseln.

Ansammlung von Säuren bzw. Laugen in den Elektrodenräumen *A* und *K* zu vermeiden, werden diese fortlaufend gespült, u. zw. zweckmäßigerweise zu Beginn des Prozesses, also in den ersten Räumen, mit Rohwasser, zu Ende dagegen mit bereits gereinigtem Wasser, welcher Wasserbedarf allerdings die Ausbeute etwas erniedrigt. Die an die einzelnen Zellen angelegte Spannung wird entsprechend dem Elektrolytgehalt des Wassers gewählt; sie beträgt z. B. an den ersten vier Zellen 25 *V*, an den Zellen 5 bis 7 35 *V*, an den Zellen 8 und 9 je 55 *V* und an der 10. Zelle 110 *V* (höchste Spannung). Während in den ersten Zellen vorwiegend nur eine Elektrolyse stattfindet, geht in den letzten neben dieser auch schon in einem gewissen Maße eine Elektrophorese vor sich, d. h. die im Wasser enthaltenen Kolloidsubstanzen wandern nach den Elektroden und werden an den diesen vorgelagerten Diaphragmen abgefangen, von denen sie von Zeit zu Zeit entfernt werden müssen. Über den Strombedarf lassen sich keine allgemein verwendbaren Zahlenangaben machen; er wird bestimmt einmal durch den Salzgehalt des Rohwassers und andererseits durch den gewünschten Reinheitsgrad des Fertigwassers; im Mittel wird man mit 1,5 bis 3,5 *kWh*/100 *l* sein Auskommen finden.

Wasserreinigung.

D. R. P. 383 666	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Elektrodialyse von Wasser unter Anwendung von positiven und negativen Diaphragmen
„ „ „ 394 360	„	Umsetzung des CO_3'' mit Sulfaten und Beschickung des Anodenraumes mit dem so vorbereiteten Wasser
„ „ „ 395 752	„	Restliche Entfernung des CO_3'' im Kathodenraum und darauffolgende normale Elektrodialyse im Mittelraum (K. ILLIG, *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 1085 [1926])

Bei der Durchführung dieser Verfahren sind naturgemäß eine Reihe verschiedenster Kunstgriffe und Vorsichtsmaßnahmen zu beobachten, auf die näher einzugehen hier zu weit führen würde. Es muß daher an dieser Stelle eine Übersicht der entsprechenden Patente genügen, in die auch die an anderer Stelle noch nicht beschriebenen sonstigen Verfahren aufgenommen sind.

Verschiedene Verfahren und Sonstiges.

D. R. P. 251 098	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Anoden aus *Pb-Sb*-Legierungen
„ „ „ 253 931	„	Überführung wässeriger dissoziierbarer Stoffe in Organosole zwecks Durchführung der Elektroosmose
„ „ „ 298 283	„	Unterstützung der elektroosmotischen Abscheidung durch Zentrifugieren
„ „ „ 305 512	„	Verdrängung einer Flüssigkeit durch eine andere im elektrischen Potentialgefälle
„ „ „ 316 593	„	Doppelelektrode
„ „ „ 333 575	„	Auswaschung von Solen mittels elektrophoretisch bewegter Waschflüssigkeit (G. LASCH und J. REITSTÖTTER, *Biochem. Ztschr.* **165**, 90 [1925])
„ „ „ 336 559	„	Elektrodenschutz gegen Zerstäubung durch aufgebrachte Kolloide
„ „ „ 347 537	„	Entwässerung von Öl und Fett mittels positiver und negativer Diaphragmen (vgl. GODWIN und ELLIS, *Chem.-Ztg.* **24**, 724 [1900])
„ „ „ 352 850	„	Extraktion diffusibler Substanzen mittels Elektrodialyse
„ „ „ 357 057	„	Elektrodialytische Reinigung von Vulkanfiber zwischen Diaphragmen
„ „ „ 259 500	BOEHM und A. MILCH	Transportgefäß zur Schlammentwässerung, dessen Wände als Elektroden ausgebildet sind
„ „ „ 307 242	BERGMANN ELEKTRIZITÄTS-GES.	Ausbildungen der Zellenwandungen von Elektrodialysierapparaten aus isolierenden Baustoffen und unmittelbare Träger für die Elektroden
„ „ „ 432 556	C. HARRIES und SIEMENS & HALSKE A.-G.	Abscheidung von Kolloiden mittels hochgespannten Gleich- oder Wechselstroms aus Isokolloiden

Abseits von diesen Verfahren steht die elektroosmotische Gerberei. Das nach diesen Verfahren gewonnene Leder ist bereits aus Versuchsbetrieben auf den Markt gekommen und unterschied sich in seiner Qualität durchaus nicht vom normal im Faß gegerbten Leder. Ob aber die durch die elektroosmotische Gerbung bedingte Beschleunigung des Gerbprozesses die durch die aufgewendeten Stromkosten bedingte Erhöhung der Herstellungskosten wieder wettmachen kann, muß erst die Zukunft lehren.

Gerbverfahren.

D. R. P. 283 285	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Gerbung im elektrischen Feld zwischen Diaphragmen
„ „ „ 286 678	„	Elektrodialytische Vorreinigung der Brühe
„ „ „ 352 671	„	Auf eine elektroosmotische Vorgerbung folgt eine normale Nachgerbung
„ „ „ 357 861	„	Vorgerbung in dünner (0,1–0,5° *Bé*) Brühe
„ „ „ 359 997	„	Blöße erst in Wasser mit Chrom vorbehandelt, dann normal zu Ende gegerbt (F. FOERSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig 1923)

Ungleich größere Bedeutung als bei flüssig-festen Systemen haben aber die elektrokinetischen Erscheinungen bei der Trennung der Phasen Gas/fest bzw. Gas/flüssig; den Weg in die Technik wiesen hier COTTRELL und MÖLLER. Über diese Gasreinigungsverfahren s. Elektrofilter.

Literatur: H. FREUNDLICH, Capillarchemie. Leipzig 1922. – J. EGGERT, Physikalische Chemie. Leipzig 1929. – E. MAYER, Elektroosmose in R. ED. LIESEGANG, Kolloidchemische Technologie. Dresden 1927. – Vgl. ferner: P. H. PRAUSNITZ in HOUBEN-WEYL, Die Methoden der org. Chemie. 3. Aufl., Leipzig 1923. – CH. DHÉRÉ, Chronologische Bibliographie der Elektrodialyse in der Biochemie. *Kolloid-Ztschr.* **41**, 243, 315, 1927. – J. REITSTÖTTER in BRÄUER-D'ANS, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie **1**, 3559 [1922]; **2**, 1911 [1925]; *Kolloid-Ztschr.* **43**, 35, [1927].

J. Reitstötter.

Elektrothermie ist das Gebiet der technischen Elektrochemie, in welchem der elektrische Strom lediglich als Wärmequelle dient, um sehr hohe Temperaturen zu erreichen. Hierher gehört z. B. die Gewinnung von Calciumcarbid (Bd. **II**, 749), von Ferrosilicium (s. Silicide), Ferrolegierungen (Bd. **IV**, 307) und Elektrostahl (s. Eisen, Bd. **IV**, 282), aber nicht z. B. die Erzeugung von Aluminium durch Schmelzelektrolyse. *K. Arndt.*

Elektrozement s. Mörtel.

Elektrum ist eine Legierung aus 3 Tl. Gold und 1 Tl. Silber, die im Altertum zur Herstellung von Kunstgegenständen diente. *E. H. Schulz.*

Elemente, galvanische s. Galvanische Elemente.

Emaille, Email, Schmelz, Schmelzglas, ist ein leichtflüssiger, meist undurchsichtiger, seltener durchsichtiger, gefärbter oder ungefärbter Glasfluß, der entweder als Schutz- oder als Dekorationsmittel zum Überziehen von Glas, Porzellan oder Metallen, insbesondere Eisenblech, verwendet wird. Wie Glas enthält Emaille der Hauptsache nach die Silicate des Natriums, Kaliums, Calciums, Aluminiums u. s. w., außerdem noch Borate und Fluoride obiger Metalle, ferner auch teilweise ungebundene, nur suspendierte Oxyde, wie Zinn-, Antimon-, Zirkon-, Eisenoxyd u. s. w. Spezielle Glassorten gleichen der Emaille noch mehr, so Milchglas, das gleichfalls Fluoride und Zinnoxyd enthält, und Rubinglas, das stark borsäurehaltig ist. Den Bleigläsern schließen sich eng die bleihaltigen Emailflüsse an.

Von den ***Bestandteilen*** der Emaille nennt man Borsäure, Bleioxyd, Kali und Natron Flußmittel, weil sie bei relativ niedriger Temperatur leichtflüssige Verbindungen liefern, die beiden ersten Substanzen auch Aufschmelzmittel. Die übrigen Oxyde gelten nebst der Kieselsäure als Emaillebildner, die man weiterhin als deckende bzw. färbende (Tonerde, Zinn-, Antimon-, Zirkonoxyd, Titansäure, Kobalt-, Nickel-, Eisen-, Chrom- u. s. w. -oxyd, Fluß- und Phosphorsäure) und nicht deckende bzw. nicht färbende unterscheidet. Ferner braucht man zur Herstellung der Emaille noch Oxydationsstoffe, wie Mennige, Braunstein und Salpeter, welche Kohleteilchen zu Kohlensäure, Eisenoxydul zu Eisenoxyd u. s. w. oxydieren.

Ausgangsmaterialien, welche die genannten Bestandteile zum Teil schon vereinigt enthalten, sind hauptsächlich: Feldspat, Quarz, Ton, Soda, Borax und Borsäure, Mennige und Bleioxyd, Flußspat, Kryolith und Kieselfluornatrium, Knochenasche, Salpeter und Braunstein und viele andere, weniger wichtige Verbindungen.

Feldspat ist das wichtigste Material für die Herstellung der Emaille. Am besten verwendet man norwegischen (Orthoklas), der etwa 66% SiO_2, 19% Al_2O_3, 11% K_2O und 3,3% Na_2O neben Spuren von Calcium-, Magnesium- und Eisenoxyd sowie Wasser enthält. Der Kieselsäuregehalt des Feldspats erhöht Härte und Säurebeständigkeit der Emaille und setzt ihren Ausdehnungskoeffizienten herab, während der Gehalt an Tonerde die Deckkraft verstärkt, der an Alkalien sie leichter flüssig und billiger macht.

Quarz, welcher mindestens 99,8% Kieselsäure enthalten soll, zeigt die vorstehend geschilderten Wirkungen. Er wird häufig, besonders zur Herstellung von Grundglasuren (s. u.), durch feinkörnigen oder gemahlenen Sand ersetzt, weil diese dann beim Erhitzen besser halten. Man verwendet ferner gemahlenen Flintstein und Geiserit (gemahlenen Sand aus der Taunusgegend).

Ton wird – in Form von Kaolin – nur zum geringen Teil mit den übrigen Bestandteilen der Emaille zusammen verschmolzen, in der Hauptmenge aber erst als Zusatz beim Mahlen der Emaille beigemischt. Er macht vermöge seiner Plastizität die Emaille auftragsfähig. Er soll hochplastisch sein, ohne aber diese Eigenschaft organischen Bestandteilen (Humusstoffen) zu verdanken; denn letztere machen ihn zum Emaillieren ungeeignet. Ein etwaiger Eisengehalt schadet nur dann nichts, wenn es sich um Herstellung dunkler, farbiger Glasuren handelt, muß aber für weiße und helle Glasuren möglichst gering sein. Quarzkörner und Glimmerstückchen darf der Ton nicht enthalten.

Soda dient als Flußmittel. Sie darf nicht in zu großen Mengen gegeben werden, kann jedoch bis zu einem gewissen Prozentsatz den teureren Borax ersetzen. Für den Zweck des Emaillierens wird calcinierte, eisenfreie, feingemahlene Soda, sog. Emailliersoda, benutzt.

An ihrer Stelle kann auch Pottasche verwendet werden, jedoch ist ihre Anwendung nur selten, weil sie, ohne besondere Vorzüge zu haben, teurer ist und an der Luft leicht zerfließt. Nur zur Erzielung himmelblauer Emaillen bietet sie einen Vorteil gegenüber der Soda, die mehr eine rötlich-blaue Emaille ergibt.

Borsäure und Borax sind Aufschmelz- und Flußmittel; sie setzen den Schmelzpunkt der Emaille herab und verleihen ihr die Eigenschaft, glatt auf Eisen aufzuschmelzen. In dieser Beziehung können sie nicht durch Alkalien ersetzt werden. Letztere würden wohl den Schmelzpunkt eines gewöhnlichen Glases genügend erniedrigen und es leichtflüssig machen; doch würde dieser Glasfluß das Eisen nicht glatt überziehen, sondern Risse bilden und glanzlos sein. Borverbindungen entschlacken das Eisen, wodurch die Grundglasuren glatt aufschmelzen. Der Borax kommt in Krystallen, granuliert, fein gemahlen oder calciniert gemahlen zur Verwendung, am häufigsten als gemahlener Krystallborax, Borsäure in Schuppen oder gemahlen. Beide Chemikalien müssen möglichst rein sein.

Mennige, Bleiglätte und Bleicarbonat sind Aufschmelz- und Flußmittel, erstere, die am häufigsten verwendet wird, auch Oxydationsmittel.

Flußspat, Kryolith und Kieselfluornatrium bewirken durch ihren Fluorgehalt starke Weißtrübung. Ersterer hat die geringste Wirkung und wird in Emaillen mehr wegen seiner angeblichen Flußwirkung, die aber sicher relativ unerheblich ist, verwendet. Da nun außerdem Kalksalze die Haltbarkeit der Emaillen schädigen, so kommt es, daß Flußspat nur in geringen Mengen gegeben wird. Kryolith ist dagegen sehr wichtig. Er kommt als echt grönländischer und synthetischer zur Verwendung. Ein anderes Kunstprodukt, Chiolith (ANHALT. OBERSCHL. FLUORWERKE, Fluor und SALINE LUDWIGSHALLE, Wimpfen), besteht aus 40% Fluornatrium und 60% Fluoraluminium und soll noch geeigneter als Kryolith sein, weil es eine größere Deckkraft als dieser hat. Schließlich wird auch Fluoraluminium allein verwendet (*D. R. P.* 196897). In neuerer Zeit wird Kryolith mit großem Erfolge durch Kieselfluornatrium, ein Nebenprodukt der Superphosphatfabriken

(s. Düngemittel, Bd. IV, 47), ersetzt. Es wird in einwandfreier Qualität von der Vereinigung der Kieselfluornatriumproduzenten auf den Markt gebracht, ist um die Hälfte billiger als Kryolith und gibt dichtere Glasuren, die zudem weniger blind werden (s. unter Weißglasur für Blech). Worauf die deckende Wirkung des Fluors beruht, ist noch nicht aufgeklärt. Beim Schmelzen von Deckglasuren entweichen beträchtliche Mengen von ihm. MEYER und HAVAS (*Chem.-Ztg.* **1908**, 730, 893) geben 12% an; MUSCHIAL (*Keram. Rdsch.* **34**, Nr. 4) findet, daß bis 61,6% Fluor sich verflüchtigen, und diese Beobachtung ist die richtige.

Knochenasche wird hie und da zur Erzielung von Weißtrübung verwendet, desgleichen Natrium- und Bariumphosphat (s. unter Grundglasur für Blech).

Kalkspat, der in der Glasindustrie so umfangreiche Verwendung findet, ist ohne Bedeutung für die Emaillefabrikation, da er gleich dem Flußspat die Haltbarkeit der Emaille beeinträchtigt.

Zinn-, Zirkon- und Antimonoxyd sind weiße Farbkörper, auf die unter Weißglasur (S. 416) genauer eingegangen wird.

Salpeter ist ein Fluß- und Oxydationsmittel. Er wird fein gemahlen und möglichst rein, in der Hauptsache als Natronsalpeter, seltener als Kalisalpeter, in kleinen Mengen zur Emaillebereitung verwendet.

Braunstein ist ein violett färbendes Oxydationsmittel, das zusammen mit Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Braunstein zur Grundglasur und im Verein mit den genannten Oxyden und Eisenoxyd zur Herstellung schwarzer Glasuren gegeben wird.

Magnesiumcarbonat wird bis zu 1% manchmal zu Glasuren beim Vermahlen der Komponenten gegeben. Es schränkt das Reißen der Glasuren beim Trocknen ein.

Die Emaillerezepte sind so reichhaltig, daß noch eine ganze Anzahl Materialien zu besprechen wäre; doch soll das, was noch einigermaßen von Bedeutung ist, im speziellen Teil erwähnt werden.

Die ***Emaillebereitung*** geht folgendermaßen vor sich. Die fein gepulverten Materialien werden gemischt und in einem Flammofen zusammengeschmolzen. Hierbei tritt die Verbindung der Bestandteile ein. Flüchtige Verbindungen, wie Kohlensäure und Salpetersäure, letztere unter Zersetzung, sowie ein Teil des Fluors werden ausgetrieben. Mennige und Braunstein äußern ihre Oxydationswirkung. Dann läßt man den Schmelzfluß durch Öffnen eines Stichloches in Wasser laufen, um ihn zu granulieren. Diese granulierte Emaille wird darauf mit etwa 40% Wasser auf Trommelmühlen, seltener auf Steinmühlen, fein gemahlen. Auf der Mühle werden noch 6—10% plastischer Ton zugesetzt, der die Trennung von Wasser und Mahlgut erschwert. Diese Trennung wird außerdem noch erschwert durch die Zugabe kleiner Mengen wasserlöslicher Salze, Soda, Borax, Bittersalz, Salmiak u. dgl., die man in möglichst *konz.* Lösung zufügt. Durch die Verdünnung, die letztere durch das Mahlwasser erfährt, wird ein Zusammenziehen der ganzen Masse bewirkt, das man das „Stellen der Emaille" nennt. Bei der Fabrikation mancher farbigen Emaillen werden ferner die reinen Farbkörper, Zinnoxyd, Eisenoxyd, sowie eigens präparierte Farbmischungen der verschiedensten Zusammensetzung, mit zur Mühle gegeben. Diese Substanzen lagern dann in der Hauptsache unverbunden in der Emaille und verleihen dieser ihre Eigenfarbe. Die richtiggestellte Emaille bildet einen dicken Brei.

Der ***Emaillierprozeß*** wird hauptsächlich so ausgeführt, daß man die betreffenden eisernen Gegenstände in den Emaillebrei eintaucht und ihn durch Abschwenken gleichmäßig auf ersteren verteilt. Doch kann die Emaille auch mit einem Pinsel aufgestrichen, ferner trocken aufgesiebt und aufgespritzt werden. Dann läßt man die Feuchtigkeit an der Luft oder an einem warmen Ort verdunsten. Hierauf kommen die Gegenstände in eine auf 600—1200° erhitzte Schamottemuffel. Hier verschmelzen die einzelnen Teilchen der Emaille miteinander zu einem fest

auf dem eisernen Gegenstande haftenden Überzug. Dieser Aufschmelzprozeß dauert nur wenige Minuten. Er ist beendet, sobald der Überzug gleichmäßigen Glanz zeigt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird der Gegenstand aus dem Ofen genommen und erkalten gelassen.

Einteilung der Emaille. Man unterscheidet Blechemaille, Gußemaille und Spezialemaillen.

I. Blechemaille.

Die wichtigste Emaille ist die Blechemaille; die Blechemaillierwerke zählen zu den größten und bedeutendsten Fabriken. Die Erzeugung der ersten Blechemaillen bereitete große Schwierigkeiten. Es ist nämlich technisch nicht möglich, weiße und farbige Emaillen einwandfrei direkt auf Blech zu bringen, weil die reduzierende Wirkung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs auf die Metalloxyde Blasenbildung hervorruft. Man muß deshalb das Eisen zunächst mit einer festhaftenden „Grundglasur“ versehen und erst auf dieser die eigentliche Emaille, die „Deckglasur“, anbringen.

1. Grundglasur für Blech. Die richtige Grundglasur zu finden, gelang erst nach zahlreichen Mißerfolgen. Man verwendete zunächst eine starke kieselsäurehaltige Fritte (sog. Gußgrund), die aber nur schlechthaltende Glasuren ergab. Glatte Glasuren direkt auf Blech aufzuschmelzen, gelang nicht, weil sie stets abbrannten. Irgend ein findiger Praktiker, dessen Name leider der Nachwelt verlorenging, löste das Problem. Er färbte eine glatte Glasur mit kleinen Mengen von Kobalt-, Nickel-, Kupferoxyd und Braunstein und erhielt durch diesen Kunstgriff einen feuerbeständigen, dunklen Überzug, der sich als Grundglasur vorzüglich eignete. Mit der Einführung dieser durch kleine Oxydmengen dunkel gefärbten Grundglasur begann der Aufschwung der Blechemaillierung.

Über die eigentliche Wirkung der Oxyde herrscht noch nicht volle Klarheit. Es wird behauptet, sie verbänden sich mit dem Blech und steigerten so die Haftstärke der Emaille; dann sollen sie auch den Ausdehnungskoeffizienten der Glasur erhöhen. Nach EYER soll die wärmeabsorbierende Wirkung der Oxyde in Frage kommen, die sich beim Einbrennen in der Glasur lösen und sie so vor Überbrennen schützen. Verdienste um die Lösung dieser Frage haben sich ferner TORTMANN erworben, welcher mutmaßt, daß das gelöste Kobaltoxydul zu Metall reduziert wird, während das entstehende Eisenoxyd von der Emaille gelöst werden soll, und HAVAS, der keine völlige Reduktion des Kobaltoxyduls, sondern nur die Bildung einer niedrigen Oxydationsstufe annimmt (*Keram. Rdsch* **1902**, 25, 26 und BELA HAVAS, Dissertation, 16). Nach BERNDT (*Keram. Rusch.* **14**, Nr. 25) bildet sich beim Trocknen der Grundglasur Eisenoxydhydrat, das im Ofen beim Einbrennen in Eisenoxyduloxyd übergeht. Der freiwerdende Sauerstoff wird zur Oxydation des Kobaltoxyduloxyds verbraucht und kann sich deshalb nicht in Bläschenform zwischen Grundglasur und Blech festsetzen. Letzteres tritt also nur ein, wenn die Grundglasur keine Oxyde enthält. MENZEL (*Keram. Rusch.* **1914**, 262) ist schon vor BERNDT zu derselben Anschauung gelangt. Nach VIELHABER (*Keram. Rdsch.* **1925**, Nr. 4) kommt das Haften daher, daß das Kobalt- und Nickeloxyd das Lösen des gebildeten Eisenoxyds verhindert, wodurch eine Haftschicht entsteht. Vgl. auch EYER JUN., Kobaltoxyd und Grundemail im Spiegel der Literatur (*Keram. Rdsch.* 1925, Nr. 50). Im übrigen ist hervorzuheben, daß durch Zusatz größerer Mengen Oxyde weder die Haltbarkeit der Emaille verbessert noch ihr Ausdehnungskoeffizient erhöht wird.

Der Grund ist stets dunkel gefärbt, weil es keine Oxyde gibt, die sich völlig hell lösen, während andererseits ungelöste weiße Oxyde keine brauchbare Grundglasur ergeben; denn diese muß im schärfsten Feuer gebrannt werden, bei der keine weiße Farbe mehr steht. Ferner müßte man einen mindestens 10mal so großen Zusatz von weißen wie von dunklen Oxyden verwenden, wodurch die schon erwähnte Reduktionstätigkeit des Kohlenstoffs eintreten muß, während die kleinen Mengen dunkler Oxyde keine augenfälligen Reduktionserscheinungen zeitigen. Die Herstellung eines weißen Grundes ist noch immer ein ungelöstes Problem der Emailletechnik. Immerhin verwendet man heute schon zur Herstellung geringwertiger Waren weißen Grund. Er enthält Phosphate, Antimonoxyd, Zirkonoxyd und wird der besseren Haltbarkeit wegen mit dunklem Grunde gemischt (Emaillewarenindustrie **1928**, Nr. 32). Auch sind verschiedene Patente genommen worden, die sich mit dem weißen Grunde befassen; jedoch haben sie nur untergeordnete Bedeutung erlangt.

So wird durch *D. R. P.* 179 997 ein Verfahren geschützt, nach welchem man statt einheitlicher, Calciumphosphat enthaltender Emaillen Mischungen von Gläsern verwendet, welche einerseits Calciumverbindungen, andererseits Phosphorsäure enthalten, so daß erst durch das Zusammenschmelzen der Gläser während des Brennprozesses Calciumphosphat gebildet wird. Hierdurch sollen leicht schmelzbare und dünnflüssige und auch unzersetzliche Glasuren mit genügender Weißtrübung erhalten werden. Zur Ausführung des Verfahrens sind beispielsweise folgende Gläser verwendbar, welche für Grund- und Deckglasuren, bei Weglassung des Nickeloxyds auch für weiße Glasuren dienen können.

I	%	II	%	III	%
Kali	9,2	Kali	5,3	Natriumoxyd	13,2
Natron	12,2	Natron	14,3	Magnesia	2,9
Tonerde	10,0	Fluornatrium	5,2	Fluorcalcium	11,1
Phosphorsäure	14,0	Fluoraluminium	3,5	Calciumoxyd	8,0
Borsäure	13,8	Tonerde	5,9	Fluoraluminium	8,0
Kieselsäure	40,4	Fluorcalcium	16,9	Borsäure	10,0
Nickeloxyd	0,4	Borsäure	14,9	Phosphorsäure	6,8
	100,0	Kieselsäure	33,6	Kieselsäure	40,0
		Nickeloxyd	0.4		100,0
			100,0		

Geeignete Mischungen erhält man aus 100 Tl. des Phosphorsäureglases (I) und 15—25 Tl. des calciumhaltigen Glases (II). Nach *D. R. P.* 186 423 wird die Calcium- durch Strontium- und Bariumverbindung ersetzt. Nach *D. R. P.* 196 897 wird wieder ein phosphorsäurehaltiges Glas angewendet, das statt des Kryoliths nur Fluoraluminium enthält. Eine solche Emaille hat die Zusammensetzung III.

Zur Herstellung der Grundglasur wären eigentlich nur Quarz, Borax und die Oxyde nötig. Es werden aber der vollkommenen Wirkung halber noch die verschiedensten Materialien zugefügt. So wird stets Feldspat gegeben, dessen Tonerdegehalt günstig auf Feuerbeständigkeit und Ausdehnung wirkt; kleine Mengen Flußspat bewirken ein glattes Aufschmelzen; Salpeter dient zur Reinigung des Gemisches.

Ein Grundrezept hat beispielsweise folgende Zusammensetzung:

	%		%
Quarz	20,1	Natronsalpeter	5,0
Feldspat	25,1	Nickeloxyd	0,3
Borax	45,2	Kobaltoxyd	0,2
Flußspat	4,0		

Manchmal werden noch Soda, Kalkspat, Magnesia, Kieselfluornatrium u. s. w. gebraucht. Auch der Oxydzusatz variiert sehr: Nimmt man Kobaltoxyd allein, so gebraucht man 300 *g* auf 100 *kg* Mischung. Von Nickeloxyd verwendet man dagegen 1 *kg*. Mit diesen beiden Verbindungen werden noch Braunstein und Kupferoxyd in den verschiedensten Verhältnissen gegeben.

Das Hauptaugenmerk bei der Grundglasur legt der Fachmann auf den Gehalt an Kieselsäure; diese beeinflußt vor allem die Ausdehnung der Glasur. Dehnt sich die Grundglasur zu stark aus, so entstehen nachher in der Deckglasur Haarrisse. Durch größeren Kieselsäuregehalt wird die Grundglasur weniger dehnbar, und man muß ihn daher dem Ausdehnungskoeffizienten anpassen. Die härteste geschmolzene Grundglasur enthält 62% Kieselsäure, die weichste etwa 52%; gewöhnlich liegt der Kieselsäuregehalt zwischen diesen beiden Zahlen. Die Errechnung der Ausdehnung und Elastizität geschieht wie bei Glas und Porzellan mit Hilfe der entsprechenden Koeffizienten (VIELHABER, Die Zusammensetzung der Emailleglasuren). Die schwarze Grundglasur gibt noch keine genügende Emaillierung, weil sie zu dünn liegt, zu monoton aussieht und durch den hohen Borsäuregehalt zu leicht durch Flüssigkeiten angreifbar ist. Sie dient nur als Untergrund für die Deckglasur.

2. Es liegt nahe, die Zusammensetzung der Grundglasur so zu verändern, daß sie direkt gebrauchsfähige Ware liefert, also sozusagen Grund- und Deckglasur in sich vereinigt. Man gelangt so zu den einmaligen Glasuren. Durch *D. R. P.* 37958 ist ein Verfahren bekanntgeworden, nach dem eine einmalige Emaille für eiserne Dachziegel hergestellt wird. Man trägt auf letztere einen leichtflüssigen Glassatz auf, bestreut ihn mit pulverisierter Kieselsäure und brennt nach dem Trocknen. Dadurch entsteht ein rauher, äußerst widerstandsfähiger Überzug.

Auch Phosphorgläser, denen man bedeutende Mengen von Mangan- und Eisenoxyden beifügt, ergeben nach *D. R. P.* 179 997 brauchbare farbige Emaillen in einem Brande. Solche Emaillen haben nach der Patentschrift folgende Zusammensetzung:

	Grau %	Braun %	Blau %	Blau %
Kali	4,5	4,5	4,5	4,5
Natron	16,4	16,4	16,4	16,4
Kalk	6,1	6,1	6,1	6,1
Tonerde	4,9	4,9	4,9	4,9
Eisenoxyd	5,3	–	–	–
Nickeloxyd	0,6	0,6	–	–
Manganoxyd	–	5,3	–	–
Eisenoxydul	–	–	4,2	–
Kobaltoxyd	–	–	1,7	1,7
Manganoxydul	–	–	–	4,2
Phosphorsäure	8,0	8,0	8,0	8,0
Borsäure	15,2	15,2	15,2	15,2
Kieselsäure	39,0	39,0	39,0	39,0

In diesen Sätzen bewirkt nach den Erfahrungen des Verfassers vor allem die Phosphorsäure die Möglichkeit des direkten Aufschmelzens auf Eisen; derartige, nicht unter dieses Patent fallende einmalige Glasuren sind in der Praxis vielfach in Anwendung.

Es gibt ferner Verfahren, nach denen eine passende, auftragsfertige Grundglasur mit geringen Mengen anorganischer Säuren versetzt wird, die während des Trocknens ein Rosten verursachen; diese Rostflecken ergeben dann nach dem Einbrennen eine fleckige Emaille von äußerster Haltbarkeit. Diese Emaillen sind hauptsächlich in Amerika in Anwendung; in Deutschland und Österreich gelang es noch nicht, sie im großen zu erzeugen.

In Deutschland ist durch *D. R. P.* 82286 ein ähnliches Verfahren geschützt.

Es wird zunächst aus 130 Tl. Feldspat, 70 Tl. Quarz, 125 Tl. Borax, 25 Tl. Soda, 17 Tl. Salpeter, 10 Tl. Flußspat, 4 Tl. Antimon, 0,5 Tl. Kobalt eine Emaille geschmolzen und mit Wasser und Ton in bekannter Weise auftragsfähig gemahlen. Die Paste wird dann auf die Gegenstände aufgetragen und mit einem Gemenge gleicher Teile pulverisierten Kupfer- und Eisenvitriols bepudert. Während des Aufpuderns bilden sich an der Oberfläche braunrote und schwärzliche Flecke, welche dem Emailleüberzug eine abwechselnd dunkle und lichte Färbung geben und ein schönes, geflecktes Aussehen verleihen. Durch *D. R. P.* 321 840 (C. Wagner, Lößnitz) ist ein Verfahren bekanntgeworden, bei dem durch Zugeben von Borax, Bronzit und schwarzem Kupferoxyd zur Deckemaille während des Brennprozesses bronzeartige Krystalle von roter, gelber und grünlicher Färbung erzielt werden. Auch Schwarz kann mit einem Brande hergestellt werden, u. zw. wird eine solche Emaillierung vielfach zur Herstellung von schwarzen Lampenteilen verwendet. Auch auf manche andere Weise werden mehr oder minder gelungene farbige Emaillierungen mit einem Brande erzielt. Im großen ganzen sind aber die so erhaltenen Emaillierungen minderwertig, so daß es vorzuziehen ist, die Grundglasur für sich herzustellen und mit einer oder mehreren Deckglasuren zu überziehen.

3. Deckglasuren. Unter ihnen ist am wichtigsten die Weißglasur. Unbedingt nötig zur Herstellung der Weißglasur sind Quarz, Borax und Deckstoffe. Letztere werden nun entweder miteingeschmolzen oder auf der Mühle beigegeben. Zur ersteren Kategorie der Deckstoffe gehören Feldspat, Ton, Flußspat, Kryolith, Kieselfluornatrium, Knochenasche, Natriumphosphat, zur letzteren Zinn-, Antimon- und Zirkonoxyd sowie andere Antimon- und Zirkonpräparate. Es können die zur Mühle zuzusetzenden Materialien auch mitgeschmolzen werden; sie haben dann aber verminderte Deckkraft, weil sie sich teilweise farblos lösen. Von den mitzuschmelzenden Deckstoffen könnte umgekehrt nur Ton zur Mühle gegeben werden, weil die anderen Aufkochen und Blasenbildung verursachen würden. Der Kryolith wird

nach EYER folgendermaßen durch Kieselfluornatrium ersetzt: man nimmt pro 1 Tl. Kryolith 0,89 Tl. Kieselfluornatrium, 0,61 Tl. Ton und 0,25 Tl. Soda und zieht am Quarzgehalt des Rezepts pro 1 Tl. Kryolith 0,56 Tl. Quarz ab.

Von den deckenden Mühlenzusätzen ist Zinnoxyd am längsten bekannt und am wirksamsten. Noch besser soll Zinnoxydhydrat mit einem gewissen Alkaligehalt wirken (*D. R. P.* 256 795; *Schw. P.* 51949, 59617). Antimonoxyd und -präparate färben nur in bleifreien Glasuren weiß, andernfalls gelb. Antimonoxyd selbst wird zumeist mitverschmolzen, muß aber einen Beischlag größerer Mengen Salpeter erhalten, wenn man Mißfärbungen vermeiden will. Die Antimonpräparate dagegen werden meistens zur Mühle gegeben, seltener mitgeschmolzen. Am bekanntesten ist Leukonin (s. Bd. **I**, 547), metaantimonsaures Natrium (RICKMANN und RAPPE, *D. R. P.* 134 774 und 244 880). Es hat eine schöne Deckwirkung und ist nach CLOETTA und RICKMANN als Antimonsäureverbindung ungiftig, während die Antimonbasen enthaltenden Emaillen und Präparate giftig sind.

Nach *E. P.* 12749 werden calcinierte Verbindungen der alkalischen Erdmetalle sowie Verbindungen der Zinnsäure mit Magnesium oder Aluminium zu Trübungszwecken als besonders geeignet betrachtet, weil sie auch durch starke Mineralsäuren und Weinsäuren nicht angegriffen werden. Wichtig ist, diese Verbindungen voluminös zu erhalten. Aluminiumantimoniat stellt man her durch Glühen von 10 Tl. Aluminiumhydroxyd, 16 Tl. Antimonoxyd und 20 Tl. Schwefelsäure; Aluminiumstannat durch Glühen von 285 Tl. Zinnsulfat mit 1000 Tl. Aluminiumsulfat. Die erzielten Produkte sind säurebeständig und billig.

Ferner werden zur Weißtrübung an Stelle von Zinnoxyd Zirkonoxyd und seine Hydrate verwendet (*Ö. P.* 59569, 59570 und 61866; *D. R. P.* 189 364; *F. P.* 429 665). Das nach dem Patent hergestellte Produkt wird unter dem Namen „Terrar" von der DEUTSCHEN GASGLÜHLICHT-AUER-GESELLSCHAFT M. B. H., Berlin, fabriziert. Es hat eine starke Decktrübung, sowohl für Naß- wie für Puderemaillierung, und ist völlig ungiftig. Es eignet sich für bor- wie für bleihaltige Glasuren, so daß man das Zinnoxyd vollständig durch Zirkonverbindungen ersetzen kann, im Gegensatz zu Antimon und dessen Verbindungen, welches bleihaltige Glasuren gelb färbt. Andere Ersatzmittel, wie Titanoxyd (*D. R. P.* 115 016), dessen gelbliche Färbung in allen Emaillen durch einen kleinen Zusatz von Kobalt- oder Zirkonoxyd aufgehoben werden soll (*D. R. P.* 207 001), sowie Ceroxyd (*D. R. P.* 203 773) sind bedeutungslos geblieben. Auch Zinkoxyd verursacht eine beschränkte Weißtrübung und wird hie und da mitgeschmolzen; Zinksulfid ist dagegen nach dem *D. R. P.* 289 317 von E. DE HAEN, Seelze bei Hannover, ein sehr geeignetes Trübemittel, das der fertigen Emaille- oder Glasurmasse als Mühlzusatz beigemengt wird. Die Glasuren können wie gewöhnliche Muffelfarben eingebrannt werden. Arsenige Säure wird jetzt wegen ihrer hohen Giftigkeit nur noch vereinzelt zum selben Zweck benutzt.

Eine ungiftige Weißglasur setzt sich z. B. zusammen aus: 23% Borax, 47,2% Feldspat, 15,4% Kryolith, 13,5 Quarz, 0,9% Soda.

Als Mühlenzusätze gibt man z. B. 40% Wasser, 8% Ton und 7% Zinnoxyd; oder 40% Wasser, 8% Ton, 3% Zinnoxyd und 4% Terrar; oder 40% Wasser, 8% Ton, 4% Zinnoxyd und 3% Leukonin. Die Zusätze variieren außerordentlich. Bei Schilderemaillen kann man auch Bleioxyd mitverwenden, wodurch man an Borax sparen kann.

Von Wichtigkeit für die Kochgeschirremaille ist die Säurebeständigkeit: die Glasur darf von verdünnter Essigsäure beim Kochen nicht angegriffen werden. Die Säurebeständigkeit wird erreicht durch hohe Zugabe von Quarz und entsprechende Vermehrung von Kalk und Tonerde. Am schwierigsten hält Emaille der Einwirkung der Citronensäure stand, und es gibt nur ganz wenige Emaillen, darunter die bekannte BAUMANNsche Emaille der Firma GEBRÜDER BAUMANN in Amberg in Bayern, die diese Bedingungen erfüllen. Es gibt also hier noch gewisse Praktiken, die nur wenigen bekannt sind und nach den Erfahrungen und der Ansicht des Verfassers nur in der geeigneten Wahl der Rohmaterialien liegen können.

Farbglasuren. Die Zusammensetzung der Farbglasuren ist ziemlich dieselbe wie die der Weißglasuren. Die färbenden Oxyde werden zumeist zur Mühle

gegeben, nur selten, wie bei Blau, auch mitverschmolzen. Entweder lösen sich die Oxyde vollkommen in dem Emaillefluß, wie z. B. Kobaltoxyd, oder sie bleiben in ihm suspendiert, wie z. B. Zinnoxyd. Das interessanteste Verhalten in dieser Beziehung zeigt Eisenoxyd: in kleinen Mengen löst es sich in den Glasuren auf und färbt sie grün; in großen Mengen bleibt es unzersetzt in der Emaille zerteilt und färbt sie dann rotbraun.

Zum Färben benutzt man:

für Weiß: Zinn-, Antimon-, Zinkoxyd, Zinksulfid, Zirkonoxyd, Ceroxyd, Phosphorsäure, Arsensäure, Fluorverbindungen und Tonerde;

für Gelb: Titanoxyd, Cadmiumsulfid (Gelb bis Rotgelb), Uranoxyd, Bleichromat und Neapelgelb (Blei-Antimon-Verbindung);

für Braun: Eisen- und Nickeloxyd;

für Grün: Kupferoxyd, Eisenoxyd (in kleinen Mengen) und hauptsächlich Chromoxyd;

für Rot: Selenige Säure, Wismutoxyd (*D. R. P.* 245 748), Goldoxyd;

für Blau: Kobaltoxyd;

für Violett: Manganoxyd und Gemische blauer und roter Farbkörper;

für Schwarz: Kobalt-, Mangan-, Chrom-, Kupferoxyd, Nickeloxyd mit großen Mengen Eisenoxyd in entsprechender Kombination.

Durch Verwendung von Farbkörpermischungen erzielt man die verschiedensten Nuancen. Solche Mischungen, deren Farbe durch Glühen entwickelt und fixiert wird, werden von den Fabriken als Farbkörper direkt in den Handel gebracht. Mitunter werden aber die Farboxyde auch mit leichten Flüssen verschmolzen, das Schmelzprodukt gemahlen und als Schmelzfarbe verkauft (s. auch Farben, keramische).

II. Gußemaille.

Die meisten Gußgegenstände werden ebenfalls mit einer Grundglasur versehen. Diese ist meistens eine Fritteglasur; selten — bei ganz dünnen Gegenständen — eine durch Oxyde dunkelgefärbte Schmelzglasur.

Die Grundglasur wird z. B. folgendermaßen hergestellt: 50 Tl. Quarz und 25 Tl. Borax werden gut gemischt und dann in einem eisernen Gefäß im Muffelofen geglüht. Sobald die Masse gleichmäßig zusammengesintert ist, wird sie aus dem Ofen herausgenommen, erkalten gelassen, in Stücke geschlagen und mit der entsprechenden Menge Quarz (100%), Ton (50%) und Wasser fein vermahlen. Die breiige Glasur wird dann auf den eisernen Gegenstand aufgetragen und nach dem Trocknen eingebrannt. Diese Gußgrundglasur hat einen so hohen Schmelzpunkt, daß sie gar nicht ausbrennt, sondern auf dem Eisen nur als poröser Überzug sitzt, den man nicht mehr mit dem Messer abkratzen kann. Vor dem Auftragen der Deckglasur wird die Schmelzglasur mit einem Schwamm naßgemacht, damit sich ihre Poren mit Wasser füllen und das Wasser der Deckglasur nicht mehr aufsaugen können, dann wird die leichtflüssige Deckglasur aufgebracht, getrocknet und eingebrannt. Beim Einbrennen der Deckemaille kommt die Gußgrundglasur ihres hohen Schmelzpunktes halber nicht mehr ins Sintern und erfüllt dadurch ihren Zweck, Eisen und Deckglasur voneinander zu trennen. Die Haltbarkeit der Grundglasur ist sehr gering, so daß man an Ecken und Kanten die Gußemaille leicht abschlagen kann. Durch eine recht dick sitzende Deckemaille erzielt man aber auf dickeren Eisengegenständen, die bei einem etwaigen Stoß nicht nachgeben (z. B. Badewannen), eine auf der Fläche sehr haltbare Emaillierung. Schlechter ist die Haltbarkeit bei dünnen Gußgegenständen, die zum Kochen dienen. Immerhin ist die Haltbarkeit des Gußtopfes der des Blechtopfes überlegen, allerdings nur deswegen, weil die Stabilität des Gußeisens selbst die Emaille schützt, während das Blechgeschirr, das ohne Zweifel eine haltbarere Emaille besitzt, sehr durch das Nachgeben des dünnen Bleches bei einem Stoß gefährdet ist. Aber größere Handlichkeit und Bearbeitungsmöglichkeit des Bleches, geringes Gewicht und billiger Preis haben den Siegeslauf des Blechgeschirrs sehr gefördert, während die Verwendung des Gußgeschirrszurückgegangen ist.

Die Deckemaille hat alle Merkmale der Blechdeckglasur, nur daß sie im allgemeinen leichter schmelzbar gehalten wird. Man unterscheidet ebenfalls bleifreie

und bleihaltige Deckglasuren. Gewöhnlich wird ein Gußgegenstand nur auf einer Seite emailliert, z. B. werden Geschirre meistens nur innen emailliert, außen aber geteert. In neuerer Zeit gibt es aber auch Gußgeschirre, die außen farbig majolikaartig emailliert werden (*D. R. P.* 244389).

Bleifreie Gußweißglasur:	
Feldspat	40,0 Tl.
Borax	28,0 „
Zinnoxyd	8,0 „
Salpeter	1,0 „
Soda	10,0 „

Bleihaltige Gußweißglasur:	
Borax	30,0 Tl.
Feldspat	30,0 „
Quarz	20,0 „
Mennige	20,0 „
Kryolith	15,0 „
Salpeter	5,0 „

Zur Mühle kommen 7% Ton und 7% Zinnoxyd. Nach dem *D. R. P.* 34391 versetzt man die Grundglasur mit 4–8% Wasserglas vor dem Auftragen. Sie haftet dann derart fest auf dem eisernen Gegenstande, daß man die Deckglasur direkt nach dem Antrocknen auftragen und beide Glasuren dann zusammen einbrennen kann.

Eine besondere Stellung unter den Gußglasuren nehmen die Ofenglasuren ein. Sie sind stark bleihaltig, gefärbt, von einem sehr niedrigen *Schmelzp.* (etwa 500°) und schmelzen ohne Blasenbildung auf dem nicht mit einer Grundglasur versehenen Guß auf, weil bei der niedrigen Einbrenntemperatur Reduktionserscheinungen nicht eintreten können. Eine solche (olivgrüne) Glasur hat die unter I angegebene Zusammensetzung:

I 28,0 Tl. Borax, 9,0 Tl. Quarz, 3,0 Tl. Feldspat, 34,0 Tl. Mennige, 3,0 Tl. Chromoxyd, 3,0 Tl. Eisenoxyd; II 74,0 Tl. Mennige, 20,0 Tl. Quarz, 16,0 Tl. Borax, 2,0 Tl. Soda, 5,0 Tl. Borsäure.

Sie wird mit Wasser gemahlen und aufgetragen. Man braucht die Oxyde (Chrom- und Eisenoxyd) nicht mitzuschmelzen, sondern kann sie auch auf der Mühle zugeben. Eine weitere Gruppe der Ofenglasuren ist die Majolikaglasur. Diese wird auf einem schon weiß (durch Grund- und Deckemaille) emaillierten Ofenteil aufgeschmolzen. An den Ecken und Kanten schimmert dann die weiße Emaille durch und erzeugt hierdurch den eigenartigen Majolikacharakter. Die Majolikaglasuren sind noch bleihaltiger als die vorerwähnten einfarbigen Glasuren; sie enthalten die unter II angegebenen Bestandteile. Puderemaillen nehmen auch eine besondere Stellung in der Emailliertechnik ein. Die Puderemaille für Badewannen, Gußkonsolen ist weiß. Sie enthält 35% Borax, 15% Zinnoxyd, wenig Kryolith in der Mischung. Sie ist bleifrei, während weißer Unterpuder für Majolika bleihaltig ist (vgl. KRAZE, *Keram. Rdsch.* **1916**, 316 ff).

III. Spezialemaillen.

Emaillen, die nicht auf Eisen, sondern auf andere Metalle u. s. w. aufgebracht werden, nennt man Spezialemaillen. Man emailliert außer Eisen vorzugsweise Kupfer und Gold. Diese Metalle können, da sie kohlenstofffrei sind, die Grundglasuren entbehren. Die Deckemaillen werden also direkt auf die gereinigte Metallfläche aufgeschmolzen. Es seien zunächst die Schmuckemaillen behandelt. Die Schmuckkunst ist sehr alt; der Grubenschmelz wurde schon im 1. Jahrhundert ausgeführt; der byzantinische Zellenschmelz war vom 5. bis 10. Jahrhundert in steter Entwicklung; deutsche Schmelzarbeiten wurden um das Jahr 1000 ausgeführt und erreichten im 12. und 13. Jahrhundert eine hohe Blüte. In Frankreich war die Schmelzkunst und Malerei in Limoges besonders zu Hause; auch in Ostasien wurde die Schmelzkunst mit großem Erfolge geübt. Man unterscheidet Goldschmiedeemaille und Maleremaille.

1. Goldschmiedeemaille. Sie zerfällt in 2 Unterabteilungen (Email champlevé und Émail cloisonné).

a) Émail champ-levé oder Grubenschmelz. In die Metallfläche werden zur Aufnahme der Schmelzmasse Vertiefungen eingearbeitet, was in alter Zeit mit dem Grabstichel, in neuerer Zeit durch Tiefätzung oder durch mechanische Pressung, Prägung oder Guillochierung geschieht. Die entstandenen Vertiefungen (Gruben) wurden in ältester Zeit mit je einem anders gefärbten Glasfluß ausgefüllt, so daß

der Eindruck der Arbeit an Mosaik erinnerte; erst beim Fortschreiten der Technik lernte man, in dieselbe Grube mehrere Farben einzufüllen, deren mehr oder weniger beabsichtigtes Verlaufen ineinander einen wesentlichen Teil des Effekts bildete. Hierbei kann sowohl die ganze Metallfläche derart mit den farbigen Glasflüssen überdeckt sein, daß nur schmale Metallstreifen konturenartig stehenbleiben, oder es kann die ganze Zeichnung im Metall ausgespart und nur der Grund mit Schmelzfarbe bedeckt sein. Die letztere Art nennen die Franzosen Émail à taille d'espargne. Meist ist in diesem Falle die im Metall ausgesparte Zeichnung durch Konturlinien belebt, die eingegraben und mit dunkler Schmelzfarbe ausgefüllt sind. Eine Unterabteilung des Grubenschmelzes ist derjenige auf reliefiertem Grund, der mit Grabstichel in flachem Relief, welches durch das blanke Metall in seiner Wirkung gesteigert wird, ausgeführt zu werden pflegt. Die in verschiedenen Farben in diese Vertiefung gebrachte durchsichtige Schmelzfarbe läßt je nach ihrer größeren oder geringeren Dicke den Metallgrund heller oder dunkler durchscheinen. Diese Art wurde von den Italienern, welche sich die Erfindung zuschreiben, „Opera di basso rilievo“, hiernach von den Franzosen „Émail de basse taille“ oder „Émail translucide sur ciselure en relief“ genannt. Ebenfalls dem Grubenschmelz beizurechnen ist die sog. En-pleine-Emaille, nur auf Goldgrund ausgeführt, wobei ebenfalls das zu emaillierende Feld aus dem Gold ausgehoben, mit weiß-opakem Schmelzgrund ausgefüllt und mit dem umgebenden Gold in einer Fläche abgeschliffen wurde. Die entstandene weiße Emaillefläche wurde dann zur weiteren Dekorierung mit der später zu behandelnden Maleremaille versehen.

b) Émail cloisonné oder Zellenschmelz. Der Schmelzüberzug ruht hier beinahe ganz auf der Oberfläche des Metalls, wird aber aus Gründen der leichteren Herstellung oder der besseren Wirkung in kleineren Abteilungen (Zellen, domunculi) aufgebracht, welche durch feine, auf dem Metallgrund aufgelötete Metallstreifen oder -drähte gebildet werden. Grundsätzlich nicht verschieden von der Émail cloisonné ist die Draht- und die Filigranemaille, außer daß etwa bei der Filigranemaille nur die durch die Filigranfäden gebildeten Figuren mit Schmelz ausgefüllt werden, während der Grund freibleibt. Die beim frühmittelalterlichen rheinischen Grubenschmelz vorkommende Erscheinung, daß ausgehobene Gruben vor größerer Ausdehnung durch eingesetzte Drahtzellen geteilt werden, hat den Namen gemischte Emaille (Émail mixte) erhalten. Zu den Goldschmiedeemaillen ist noch zu rechnen die Emaillierung von kleineren Hochreliefs oder Freifiguren in Gold, welche in der Bijouterie vom 16. Jahrhundert an auftritt (Émail de ronde bosse). Hierher gehört auch die Fensteremaille, deren Technik verlorengegangen ist und die man sich als kräftiges Filigran ohne Unterlage vorzustellen hat, dessen Zwischenräume mit durchsichtigem Schmelz derart ausgefüllt sind, daß durch sie das Licht wie durch ein Fenster durchscheint.

Die Zusammensetzung bzw. die Rezepte zur Herstellung der Schmuckemaille in alter Zeit sind nicht bekanntgeworden. Die Emaille wurde von den Künstlern meist fertig bezogen, allerdings ganz in den Anfängen wohl von ihnen selbst hergestellt Sie bestand vermutlich am Anfang aus Sand, Pottasche, Kalkmehl und Bleiasche als Aufschmelzmittel; als Farbstoffe wurden rohe Oxyde bekannter Metalle benutzt Später, wohl als Ergebnis der Alchimie, wurden feinere (rote, blaue) Schmelzfarben erzeugt. Eine solche alte Schmuckemaille konnte beispielsweise sicher erzielt werden aus 10 Tl. Sand, 3 Tl. Kalkmehl, 10 Tl. Pottasche, 50 Tl. Bleiasche und entsprechenden Mengen Oxyden zum Färben. Später wurde natürlich Borax als Aufschmelzmittel mitbenutzt; solche Emaillen unterscheiden sich kaum von den bleihaltigen Flüssen, wie sie unter „Ofenglasuren“ erwähnt sind.

2. Die Maleremaille besteht darin, daß die metallene Unterlage vollständig mit einer Lage Schmelz in einer Farbe überzogen wird, welche als Malgrund dient um darauf mit dem Pinsel in verschiedenen Techniken, ebenfalls mit Schmelzfarben

Darstellungen auszuführen, die durch Einbrennen mit dem Grund zu einer einheitlichen Masse zusammenschmelzen. Zifferblätter aus Kupferblech werden in großem Maßstabe ohne Grund emailliert; die erforderliche Emaille hat dieselbe Zusammensetzung wie die bleihaltige Blechemaille. Zink läßt sich nicht emaillieren, Bronze und Messing sehr schwer nach Entfernen des Zinks aus der Oberfläche. Aluminium wird öfters zwecks Dekorierung emailliert (*D. R. P.* 276 715, 280 940, 362 182, 368 124).

Anhangsweise sei erwähnt, daß auch Tongegenstände emailliert werden. In den Tonkachelglasuren ist meistens Bleioxyd zusammen mit Zinnoxyd als Aufschmelzmittel enthalten. Man erhitzt Blei und Zinn in eisernen oder feuerfesten Muffeln und erhält durch diesen Prozeß, den man „Äschern" nennt, die genannten Oxyde als „Metallasche" („Äscher"). Die Veltener weiße Kachelofenglasur wird hergestellt durch Schmelzen eines Gemenges von

0,70 Tl. Kochsalz	1,90 Tl. Sand	0,08 Tl. Salpeter
1,70 „ Metallasche (aus 26 *Pb* und 7 *Sn*)	0,20 „ Feldspat	0,66 „ Magnesiumcarbonat.

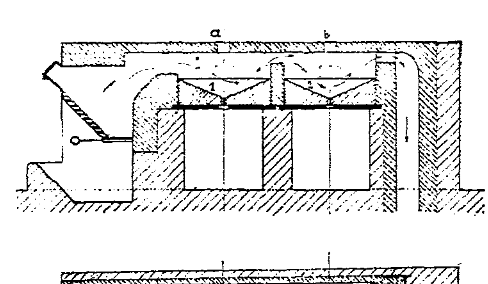
Auch Glas wird emailliert; die Glasemaillen sind stark bleihaltige Weißemaillen, die bei ganz niedriger Temperatur aufschmelzen.

Die Technik des Emaillierens. Sie wird im folgenden nur insoweit behandelt, als es sich um das Emaillieren von Metallen handelt. Über das Aufbrennen von Glasuren auf Glas oder Tonwaren s. d.

1. Emaillierung von Blech- und Gußeisen.

a) Vorbehandlung der Gegenstände. Der eiserne Gegenstand, der emailliert werden soll, muß vor allen Dingen sorgfältig von Fett und Schmutz befreit werden, in manchen Fällen mittels des Sandstrahlgebläses, meist aber durch Ausglühen im Muffelofen oder Behandlung mit fettlösenden Mitteln. Hierauf wird er mit Salz- oder Schwefelsäure gebeizt. Die Beizgefäße sind entweder aus gut verspundetem Pitchpineholz oder aus gewöhnlichem Kiefernholz, das dann außen oder innen mit Asphalt bekleidet ist, hergestellt oder auch aus Steinzeug oder säurebeständigem Naturstein. Die Salzsäure wird gewöhnlich mit 2 Tl. Wasser, die Schwefelsäure für Guß mit 75 Tl., für Blech mit 20 Tl. Wasser verdünnt. Die Beize wird, insbesondere im letzten Fall, auf $50-60^0$ mittels einer Dampfschlange aus Blei erwärmt. Es ist sehr wichtig, von Zeit zu Zeit den Gehalt an freier Säure zu kontrollieren; hierzu hat sich allgemein der Säuremesser nach EYER eingebürgert. Dieser besteht aus einem graduierten Standrohr, in das man 100 cm^3 Beize und darauf n-Natronlauge bringt, bis sich ein bleibender Niederschlag von Eisenhydroxyd bildet. Man kann dann direkt den Prozentgehalt an Säure ablesen. Der nach $^1/_4 - 1^h$ von Rost befreite Gegenstand wird nunmehr mit reinem Wasser gut gewaschen, zuletzt unter Zusatz von etwas Soda (1 *kg* pro 1 m^3), und schließlich auf einem Trockenherd (Abb. 259) getrocknet oder mit Sägespänen abgerieben.

b) Herstellung der Emaille. Zum Niederschmelzen der Emaillemischung dienen Flammöfen (Abb. 260). Diese stellen Wannenöfen dar, bestehend aus einer



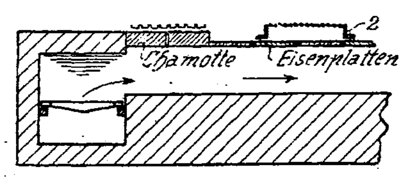


Abb. 259. Trockenherd.

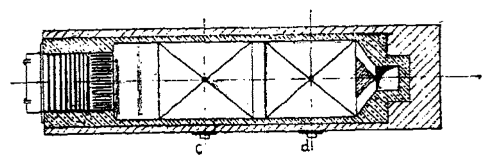


Abb. 260. Emailleschmelzofen.

oder zwei hintereinanderliegenden Wannen (*1* und *2*). Vor der ersten liegt die Feuerung. Durch zwei in der Decke des Ofens befindliche Einfülltrichter *a* und *b* wird die Mischung eingefüllt. Die Gase streichen über die auf Hellrotglut gebrachte Wanne *1* nach der gleichfalls stark erhitzten Wanne *2* und von dort in den Rauchkanal. An der Vorderseitenwand des Ofens sind zwei 4eckige Löcher *c* und *d* an-

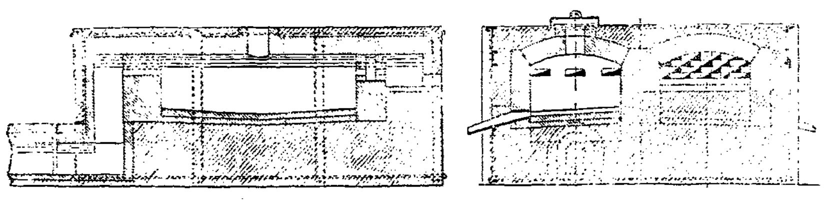


Abb. 261. Emailleschmelzofen mit seitlichem Abstich.

gebracht, durch welche man mittels einer Eisenkrücke die Masse durcheinanderrührt. Unter jeder Wanne ist ein Stichloch zum Ablassen des Schmelzguts.

Es gibt aber auch Schmelzöfen, die ein seitliches Abstichloch haben (Abb. 261) und zum Schmelzen großer Emaillemengen dienen. Sie sind amerikanischen Ursprungs, finden sich jetzt aber auch in größeren deutschen Emaillierwerken. Man verwendet jetzt vielfach rotierende Schmelzöfen mit Ölfeuerung, ähnlich wie beim Metallschmelzen (System Dr. SCHMITZ, Barmen, und FULMINA, Edingen). Abb. 262 stellt eine Emailleschmelzanlage des ÖLFEUERUNGSWERKS FULMIA, G. M. B. H., Edingen, Mannheim, dar, die gewöhnlich als Doppelanlage (Ofen

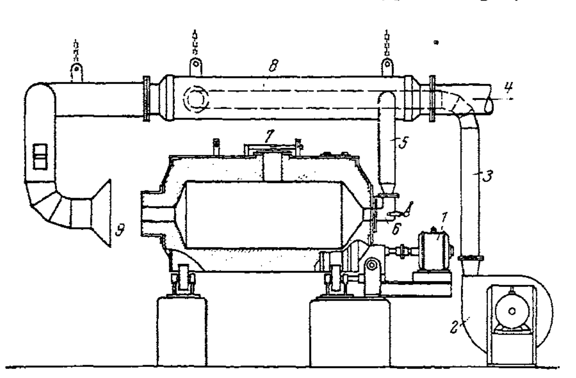


Abb. 262. Emailleschmelzanlage des ÖLFEUERUNGSWERKS FULMIA, G. M. B. H., Edingen-Mannheim.
1 Antriebsmotor; *2* Gebläse; *3* Windleitung; *4* Zum Kamin; *5* Durch die Abgase (*8*) vorgewärmte Heißluft für den Brenner; *6* Ölbrenner; *7* Beschickungs- bzw. Entleerungs-Öffnung; *8* Winderhitzer; *9* Ableitung der Heizgase.

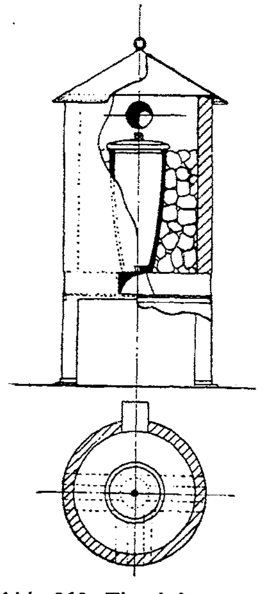


Abb. 263. Tiegelofen zum Schmelzen von Emaille.

für Grund- und Deckemaille) gebaut wird. Diese ölgefeuerten rotierenden Trommelöfen haben vor den Wannenöfen den Vorzug steter Betriebsbereitschaft, kurzer Anheizzeit, erhöhter Schmelzleistung und Wegfalls jeder mechanischen Arbeit.

Das Garschmelzen einer Emaillemischung dauert gewöhnlich 2^h. Die Masse ist dann in ruhigem Fluß und wird in ein Gefäß mit Wasser abgelassen. Es gibt auch Tiegelschmelzöfen, die zum Schmelzen von Puderemaillen, Majolikaemaillen u. dgl. Spezialemaillen sowie zum Schmelzen von kleinen Mengen und Proben dienen. Sie werden durch Koks und Gas geheizt.

Die Konstruktion eines Tiegelofens mit Koksfeuerung (Abb. 263) ist folgende: In einem aus feuerfesten Steinen hergestellten Schacht, der mit der Esse in Verbindung steht, ruht auf einem Schamottefuß ein durchlöcherter Tiegel. Zur Heizung dient Koks. Die Emaillemischung, die bis zu $^2/_3$ den Tiegel füllt, kommt zum Fließen und tropft durch das Loch in ein darunter stehendes Gefäß mit Wasser.

Die gefritteten Glasuren werden in Blechkästen oder Tonnäpfen 2–3[h] in einen glühenden Muffelofen gestellt. In dieser Zeit schmilzt die Emaillemischung zusammen und bildet nach dem Erstarren einen Kuchen. Er wird zerschlagen und in einem Mörser oder auf einem Kollergang zerkleinert. Die granulierte Emaille wird nun in Stein- oder besser in Trommelmühlen gemahlen. Die Trommelmühlen sind mit Porzellanplatten bekleidete oder aus Porzellan geformte Trommeln, in denen die Masse durch Flint- bzw. Porzellankugeln zerkleinert wird (s. Zerkleinerungsapparate). Gewöhnlich wird die Emaille mit Wasser und Ton vermahlen, und hierdurch werden dann die Naß- oder Tauchemaillen erhalten, während Trockenmahlen Puderemaille liefert.

c) Das Auftragen der Emaille. Auf die gereinigten Gegenstände wird die gut gestellte Emaille aufgetragen, aufgespritzt, aufgestrichen oder, wenn trocken, aufgepudert unter Zuhilfenahme eines Handsiebes oder eines durch Druckluft mechanisch betätigten Rüttelsiebes. Zum Auftragen dienen die verschiedensten Werkzeuge. Schüsseln, Eimer, Töpfe u. s. w. werden mit federnden Bügeln, Zangen, Henkelzangen u. s. w. gefaßt. Zum Aufstreichen bedient man sich eines Pinsels, zum Aufspritzen eines Luftspritzapparats (System KRAUTZBERGER, Holzhausen).

Es sind zahlreiche Dekorationsverfahren in Gebrauch. Sehr beliebt sind die grau bzw. farbig gespritzten Geschirre. Auf den Topf wird zunächst graue Emaille aufgetragen, und dann werden mittels einer Walzenbürste, die man in weiße oder farbige Masse taucht, weiße Spritzer aufgebracht. Ist die Bürste ganz fein, so entstehen die farbgespritzten Emaillen, ist sie gröber, so entsteht das farbig gefleckte Geschirr, und ist sie ganz grob, so entstehen durch nachheriges Schütteln und Klopfen marmorierte Geschirre. Trägt man z. B. auf das Geschirr einen weißen Satz auf und spritzt dann blaue Farbe auf, so entsteht nach dem Verlaufen blaues Geschirr mit weißen Marmoradern. *D. R. P.* 69915 beschreibt eine Marmoriermaschine. Zum Marmorieren kann man auch eine Stifte enthaltende Bürste benutzen, die man in die Farbmasse eintaucht, um die an den Stiften hängenden Tropfen auf das weiß (farbig) überzogene Geschirr zu schleudern und dann verlaufen zu lassen. Fein gespritzte Glasuren (Stahlemaille) erzielt man nach *D. R. P.* 308 718 (Erbauer MASCHINENFABRIK LANG, Lauter, Sa.) durch Schleudern der weißen Adermasse mittels einer Welle gegen ein Sieb.

Sehr populär sind die netzmarmorierten Geschirre von GEBRÜDER GNÜCHTEL, Lauter i. S., und anderen Firmen geworden. Die Bürste, die in die Masse getaucht worden ist, wird auf die mit Aderfarben dünn angestrichene Platte aufgelegt, so daß sich die an den Stiften hängenden Tropfen gleichmäßig ablegen. Es wird dann das Verlaufen durch gleichmäßiges Klopfen bewerkstelligt, so daß nachher ganz feine, gleichmäßige Adern entstehen, die ein farbiges Netz vortäuschen. Die Technik des Netzmarmors zählt zu den kunstvollsten und eigenartigsten Dekorationsweisen der Emailleindustrie. Wolkierte Geschirre erhält man auf folgende Weise: Der mit Grundmasse oder auch schon farbig (meistens grau) emaillierte Gegenstand wird in eine dünnflüssige, ohne Ton mit einem hohen Prozentsatz Zinnoxyd (12–20%) vermahlene grobe Masse eingetaucht und dann hin und her geschüttelt. Die Emaillemasse setzt sich infolgedessen in unregelmäßigen Flecken und Streifen auf dem Geschirr ab. Diese Wolken werden dann durch Einbrennen fixiert und manchmal noch mit einer durchsichtigen säurebeständigen Überzugsemaille versehen. Das Kosmosgeschirr der ANNWEILER EMAILLIERWERKE, VORM. FRANZ ULLRICHS SÖHNE, Annweiler, gehört in diese Gruppe. Das Schütteln zum Erzeugen der Wolken wird in manchen Fabriken auch durch Rüttelapparate, auf denen die Geschirre eingespannt sind, hervorgerufen (s. Z. GEBR. BAUMANN, *D. R. P.* 286 037). – Erwähnt sei ferner die sog. tigergefleckte oder Onyxemaille (H. CLAUSS, *D. R. P.* 77011), eine gefleckte Glasur, übersät mit graublauen Perlaugen, die sich durch Glanz, Haltbarkeit und schöne Gesamtwirkung auszeichnet. Anklang finden auch die in gelber Tonfarbe emaillierten und rot abgetönten Geschirre, wozu die Felsenemaille von I. H. KERKMANN & SÖHNE A.-G. in Ahlen i. W. gehört.

Das Dekorieren der Geschirre wird vielfach dadurch hervorgebracht, daß man aus Metallfarben hergestellte Abziehbilder aufzieht und einbrennt; ferner malt man Farben mit dem Pinsel oder der Spritzdüse auf. Sehr in Mode gekommen sind die Spritzschüsseln: In eine weiße, noch nicht eingebrannte Schüssel wird eine Schablone gelegt (gewöhnlich eine zweite Blechschüssel von derselben Größe), in die das betreffende Muster eingeätzt ist, und dann das darin befindliche Muster

mit farbiger Emaille ausgespritzt und nach dem Trocknen gebrannt. Man bedient sich weiterhin zum Aufbringen der Konturen des Steindrucks, geätzter Metallplatten oder eines Stempels, vergoldet die Geschirre u. s. w.

Von großer Wichtigkeit ist die Herstellung von Schildern. Man unterscheidet: Farb-, Füll- und Schablonenschilder.

Farbschilder. Es wird mittels eines Pinsels die Schrift mit Porzellanfarbe aufgebracht. Hat man mehrere Schilder anzufertigen, so lithographiert man die Schrift auf den Stein und überträgt sie so oft, wie nötig, auf ein Papier und von diesem auf das Schild, indem man das Papier über dieses hinwegrollt. Die Schrift muß nun mit Porzellanfarbe eingepudert werden und kann dann eingebrannt werden. Auch kann man die Schrift in gleicher Weise wie beim Papierdruck durch Matern übertragen.

Bei den Füllschildern werden mittels eines feinen, langhaarigen Pinsels die Konturen mit Konturfarbe, bestehend aus Ruß, Dicköl und Terpentinöl, aufgemalt, nachdem man sie mit Bleistift

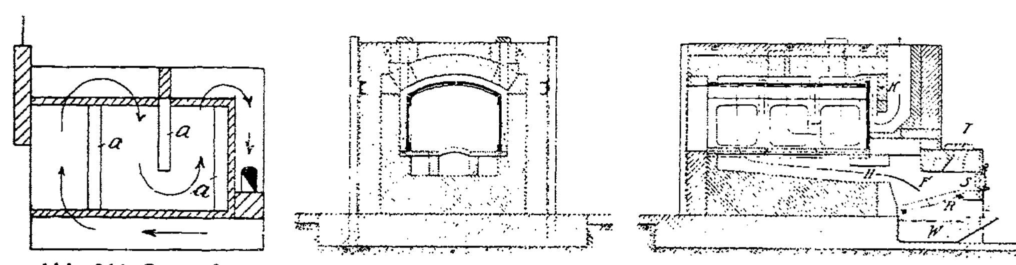


Abb. 264. Brennofen.

Abb. 265. Muffelofen mit direkter Feuerung (Bauart KULMIZ). *F* Feuerkasten; *H* Feuerhals; *L* Öffnung für Verbrennungsluft; *K* Fuchs; *T* Fülltrichter; *R* Planrost; *S* Schlackenöffnung; *W* Wasserschiff.

auf dem mit Terpentinöl bestrichenen Schild vorgezeichnet hat. Dann werden sie mit gemahlener farbiger Emaille, die mit Wasser und etwas Gummitragant angerührt ist, mittels einer gewöhnlichen Schreibfeder oder mittels einer zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre ausgefüllt, getrocknet und eingebrannt. Die Füllschilder sind wetterbeständig, die Farbschilder nicht.

Die großen, farbigen Reklameschilder, wie man sie an den Türen und Wänden der Ladengeschäfte beobachten kann, sind Schablonenschilder. Auf ein weiß emailliertes Schild wird z. B. blaue Emaille aufgetragen und getrocknet. Auf dieses Schild wird jetzt eine Schablone aus Papier, Stanniol oder Zinkblech, in welcher die Schrift, Zeichnung u. s. w. genau ausgeschnitten ist, gelegt. Dann wird mittels einer Bürste das freiliegende Blau beseitigt. Nach dem Brennen liegt die weiße Schrift vertieft. Um sie hochliegend zu erhalten, muß man zweckentsprechend geschnittene Schablonen verwenden.

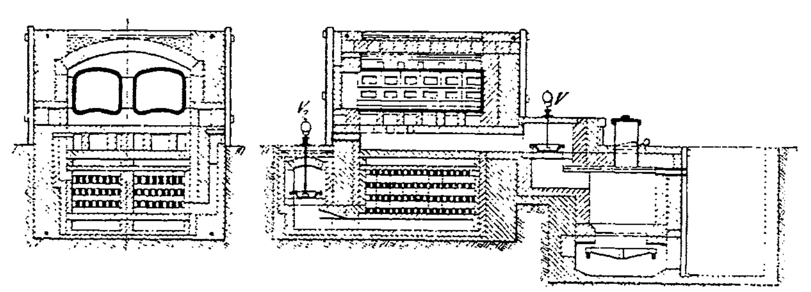


Abb. 266. Zwillingsmuffelofen mit Gaserzeuger und Regenerator. V, V_1 Ventile zur Regulierung der Luft.

d) Das Brennen der Emaille. Die mit Emaille versehenen Waren kommen in die sog. Brennöfen, in denen das Aufschmelzen der Emaille vorgenommen wird. Der Hauptbestandteil (Abb. 264) der Öfen ist eine Muffel, die vorn mit einer auf- und abziehbaren Tür versehen ist und von den heißen Verbrennungsgasen bestrichen wird. Dies wird dadurch ermöglicht, daß die die Muffel umgebenden Züge, die man Schäfte nennt, durch Einbau von Sperrmauern *a* in Zonen geteilt werden, welche die Flamme der Reihe nach passieren muß. Die Muffel besteht meistens aus Schamotte, selten aus Eisen oder Quarzglas. Die Schamottemuffel hat gewöhnlich eine Stärke von 4—5 *cm* und besteht aus gleichmäßig starken Schamotteplatten. Doch gibt es auch Muffeln mit gewelltem Querschnitt (System EYER), die

sich durch bessere Wärmeausnutzung auszeichnen. Um die Muffel kommt das Muffelgehäuse. Den Raum zwischen diesen beiden bilden die Züge, die dann wieder durch die Schäfte in die Feuerzonen geteilt werden. Man unterscheidet Emaillieröfen mit direkter Feuerung, Halbgas- und Gasfeuerung.

Abb. 265 stellt einen Ofen der ersten Art dar. Ist die Schüttung des Rostes etwas höher, so erhält man den Halbgasofen; Öfen, die mit Generatorgas beheizt werden, sind die Gasemaillieröfen. Abb. 266 ist ein Emaillierofen mit angebautem Generator. In neuerer Zeit werden auch Öfen mit Ölfeuerung (Abb. 268) verwendet.

Das Brennmaterial, Öl oder Naturgas, tritt bei *A* in den Verbrennungsraum ein. In dem großen, unter der Muffel liegenden Raum entwickelt sich die Flamme, die bei *B* durch aufsteigende Kanäle die Muffel *C* umspült. Die Feuergase vereinigen sich wieder bei *D*, um durch den Fuchs *E* zu entweichen. Durch den Schieber *F* wird der Zug geregelt.

In Deutschland haben sich diese Öfen nicht eingebürgert, insbesondere, weil das Schamottematerial der hohen Temperatur der Flammen nicht Stand hält. Doch ist in Amerika eine große Anzahl guter Emaillieröfen mit Ölfeuerung in Betrieb.

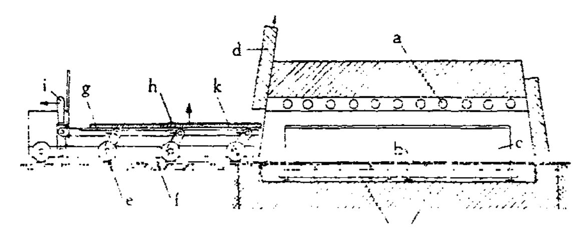


Abb. 267. Elektrischer Emaillierofen von BROWN, BOVERI & CIE., Baden, Schweiz. *a* Heizwiderstand; *b* Ofensole; *c* Stützen; *d* Ofentür; *e* Rollen, *f* Chassis, *g* Plattform des Chargierwagens; *h*, *i* Stellvorrichtung für die Plattform; *k* zu emaillierende Waren.

Es sind in der Neuzeit auch elektrische Öfen in Anwendung. Sie waren zuerst in Amerika zu finden, werden jetzt aber auch vielfach in Europa verwendet. Die amerikanischen Öfen besitzen Widerstände aus Bändern von Nickelchrom (80:20), während der in Deutschland bewährte Ofen der Firma BROWN, BOVERI & CIE., Baden, Schweiz, Heizspiralen aus Nickelchrom besitzt (Abb. 267).

Die Emaille-Feinbrandofen-Anlage von ZAHN, Berlin (Abb. 269), dient zum Emaillieren von großen Gefäßen, z. B. Bottichen, Kesseln u. s. w.; sie besteht aus dem Emaille-Feinbrandofen und dem dazugehörigen Patent-Druckgaserzeuger.

Der Betrieb mit dieser Anlage gestaltet sich, wie folgt: Das in dem Patent-Druckgaserzeuger *a* erzeugte Gas gelangt durch ein schmiedeeisernes, innen mit feuerfesten Steinen verkleidetes Rohr in den Gaskanal *b* des Ofens, durch welchen es den Brennern *c* zuströmt, in denen es unter Zuführung der in dem Unterofen durch die Abgase kostenlos hocherhitzten Verbrennungsluft wirtschaftlich verbrannt wird. Von hier aus gehen die Feuergase nach oben und treten durch die Öffnungen *d* in den Arbeitsraum, um ihn zunächst von innen aufzuheizen. Die Abgase werden durch die an der Rückseite des Arbeitsraums befindliche Öffnung *e* nach dem Unterofen abgeführt und gehen durch 2 Kanäle *f* nach dem Schornstein. Nachdem der Arbeitsraum genügend aufgeheizt ist, wird durch einen Wechselschieber den Feuergasen eine andere Richtung

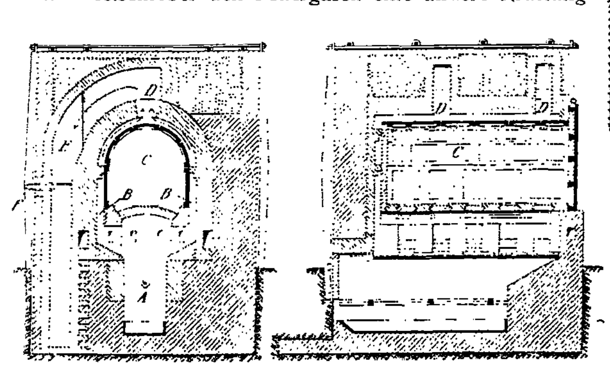


Abb. 268.
Muffelofen für Naturgas und Ölheizung.

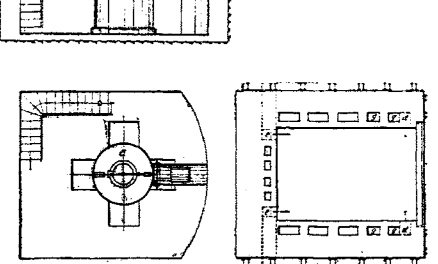


Abb. 269. Emaillierofen mit Druckgaserzeuger von ZAHN, Berlin.

gegeben, so daß jetzt die Beheizung des Arbeitsraums von außen erfolgt. Die Feuergase steigen nunmehr von den Brennern *c* durch die senkrechten Kanäle *g* nach oben und gehen, den Arbeitsraum an allen Seiten umspülend, nach seinem hinteren Ende, wo sie, in dem Kanal *h* vereinigt und von hier nach dem Unterofen gehend, in den Abgaskanal *i* gelangen, der sie nach dem Schornstein abführt. Die Feuerführung um den Arbeitsraum während des Emaillierens hat den Vorzug, daß der Hitzegrad in ihm nur unwesentlich sinkt. Sobald der Arbeitsraum von innen gut aufgeheizt und die oben beschriebene Umleitung der Feuergase erfolgt ist, werden die zu emaillierenden Gegenstände maschinell eingefahren.

Ein Vorläufer des ZAHNschen Ofens ist der Patentofen von SIEMENS, der Vollmuffeln hat, also während des Brennens nicht beheizt werden kann. Der Emaillierofen von EYER (Abb. 270) (*D. R. P.* 257 526) ist ein kontinuierlich brennender Ofen mit halbrunder Muffel, in die die eine Hälfte eines drehbaren Zylinders hineinragt, in welchem die emaillierten Gegenstände liegen. Sind diese gar, so kommt durch Drehen die andere Hälfte des Zylinders mit frischer Ware in den Ofen, während die mit fertiger Ware den Ofen verläßt (*Keram. Rdsch.* **1912**, 485). In Amerika sind diese Drehöfen, bei denen nur $^1/_4$ des Rostes zum Beladen und Entladen freigegeben ist, als kontinuierliche Elektroöfen in Gebrauch. Auch hat man dort Elektro-Tunnelöfen, während solche in Deutschland durch die GROSSALMERODER THONWERKE für Gasfeuerung gebaut werden. Die Doppelmuffelöfen, bei denen immer eine Muffel brennt, sind auch als kontinuierliche Öfen anzusprechen, ebenso der Ofen nach EYER (*D. R. P.* 284 555). Er besteht aus einer rechteckigen Muffel, die an ihren Längsenden je eine Tür hat, die beide sich gleichzeitig öffnen und schließen, so daß gleichzeitig ein Rost ein- und ausgefahren werden kann. Von Wichtigkeit ist noch der Emaillierofen nach *D. R. P.* 250 318, bei dem die Muffel von innen mit heißer Luft beheizt wird. Während man also in gewöhnlichen Öfen die Flammen von außen um die Muffel herumführt oder wie bei den Emaillieröfen von SIEMENS und ZAHN während des Brennens die Flamme abstellt, kommt hier die heiße Luft direkt mit den Gegenständen in Berührung und verhindert auf diese Weise jegliche Reduktion, die bei direktem Beheizen mit Kohlengas unbedingt eintreten würde.

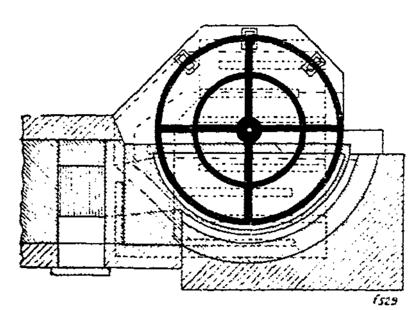


Abb. 270. Emaillierofen nach EYER.

In den Muffeln bzw. Öfen stehen die Gegenstände auf einem Rost, auf den man sie mittels geeigneter Brennwerkzeuge setzt. Als solche benutzt man Spitzenringe, Flacheisen mit eisernen Spitzen, Spitzenroste, Winkeleisen, geschärfte **T**-Eisen, **U**-förmige Blechschienen u. s. w. Auf die Spitzen werden die Gegenstände stets mit dem Boden gestellt. Die Brenndauer ist sehr verschieden; während man leichte Blechgegenstände schon mit 2′ gar brennt, brauchen schwerere 5–8′ und Gußgegenstände 20–40′.

2. Herstellung von Schmuckemaille.

Die technische Gestaltung der Schmelzkunst schließt sich eng an die der Eisenemaillierung an. Der Gegenstand bzw. die Metallfläche (der Rezipient), auf den die Emaille aufgetragen wird, muß durch Glühen und Beizen (am besten mit Cyankalium) erst gründlich gereinigt werden. Als Metall kommt zweckmäßig Feingold oder Tombak zur Anwendung. Die Metallfläche wird nach dem Beizen, je nachdem ob Gruben- oder Zellschmelz hergestellt werden soll, in der schon besprochenen Weise bearbeitet, dann mit einer mit Lavendelöl auf der Glasplatte angerührten Emaille mittels einer Spachtel gefüllt, getrocknet und dann gebrannt. Das Brennen wurde in alten Zeiten dadurch bewerkstelligt, daß man die Gegenstände in eine Art eiserne Kapsel legte und diese mit glühenden Kohlen umgab, welche mittels eines Blasebalgs in Glut erhalten wurden. Später wendete man kleine Muffel-

öfen an, die man mit Kohlen oder am zweckmäßigsten mit Gas heizt; manchmal benutzt man auch die Lötlampe. Das Schmelzen geschah anfangs wie das Einbrennen auf Eisen im Kohlenfeuer. Heute werden die Emaillen natürlich im Tiegelofen erschmolzen.

Über die Herstellung von Schmuckemaille vgl. auch *Sprechsaal* **1912**, 466; von Cloisonné-Emaille *Sprechsaal* **1885**, 275; **1912**, 612.

Emaillierfehler. Da jeder Gegenstand bis zur Fertigstellung der Emaille einen weiten Weg zu machen hat und die Technik des Verfahrens zum Teil große Ansprüche an die Geschicklichkeit des Arbeiters stellt, so leuchtet ein, daß Fabrikationsfehler unvermeidlich sind und daß man über ihr Entstehen und ihre Beseitigung unterrichtet sein muß (Eyer, Naturgeschichte der Emailfehler. *Keram. Rdsch.* **1912**).

Zunächst kann schon das Blech Gasblasen, herrührend vom Walzprozeß, haben, die erst nach dem Emaillieren deutlich zum Vorschein kommen; man erkennt diesen Fehler mit Sicherheit daran, daß die Gasblasen auf beiden Seiten des Gegenstandes auftreten. Ist das Blech zu kohlenstoffhaltig, so ist es überhaupt nicht emaillierfähig; es entstehen dann durch Einwirkung der Oxyde der Emaille auf den Kohlenstoff auch bei schwarzem Grund Kohlenoxydblasen, die die Emaille verderben. Derartige Blasen sitzen dicht nebeneinander, auf der Außenseite häufiger als auf der Innenseite. Manches Gußeisen kann nicht emailliert werden, weil sein Ausdehnungskoeffizient von dem der Emaille zu sehr abweicht, so daß die Glasur herunterplatzt. Das vorbereitende Glühen der Gegenstände erfordert große Aufmerksamkeit. Erhitzt man zu schwach, so ist die Entfettung ungenügend, und das Blech nimmt stellenweise keinen Grund an; erhitzt man zu stark, so wird die entstandene Oxydschicht durch die Beize nicht völlig beseitigt, und man erhält Stellen, auf denen kein Grund sitzt, und weiterhin Blasen bei der Fertigstellung. Unrichtige Stärke der Beize bewirkt „Durchschießen", d. s. durchgebrannte Stellen im Grunde, die bei manchen Grundglasuren rot aussehen. Beim Wässern der gebeizten Stücke muß man verhindern, daß sich Luftblasen dem Stück anhängen. Sie oxydieren das Blech und geben dann schwarze „Wasserflecke", die die Glasur beim Einbrennen der Deckemaille absprengen. Beim Trocknen soll der Herd ganz heiß sein. Geschirre mit Bord sollen mit diesem nach unten aufgestellt werden; andernfalls entstehen durch Ablaufen der Reste des Sodawassers rostige Streifen, die ein Weiteremaillieren verbieten. „Zunderflecke", schwarz aussehend, treten erst beim Trocknen hervor. Sie rühren vom mangelhaften Beizen her und erzeugen ähnliche Übelstände wie Wasserflecke. Geschirre, welche elektrisch oder autogen geschweißt worden sind, zeigen an manchen Stellen der Naht beim Emaillieren Blasenbildung, weil diese durch Verbrennen von anhaftendem Öl, Schmutz u. s. w. zuviel Kohlenstoff aufgenommen haben.

Zu dünnes Auftragen der Grundglasur ruft Blasen oder Abplatzen hervor. Sowohl Borax wie Soda verhüten als Stellmittel das Rosten. Enthält die Glasur zu viel Borax, so krystallisiert er in Klümpchen in der aufgetragenen Emaille aus. An diesen Stellen wird die Glasur nachher wellig und fängt an zu schuppen. Das Schuppen kann auch durch falsche Zusammensetzung der Grundglasur bewirkt werden. Glimmer und scharfe Körner, vom Ton oder von der Mühle in die Emaille gebracht, verursachen Spritzer. Sitzt der Grund an den Rändern und unter dem Bord zu dick, so kann Abspringen der Ränder und Blasenbildung unter dem Bord eintreten. Zu dick aufgetragene Emaille platzt nach dem Brennen gern ab. Der Grund darf nicht zu fein gemahlen sein, weil er dann seine Auftragsfähigkeit einbüßt. Schadhafte Stellen müssen vor dem Brennen ausgeflickt werden, will man späteres Abplatzen der Emaille verhindern. Sieht der Grund nach dem Brennen nicht glatt, sondern rauh und porös, „schaumig" aus, so war die Hitze zu groß, so daß in der Tat ein Überschäumen der Grundglasur stattgefunden hat. Es läßt sich durch Zusatz von etwas Quarz zur Mühle verhüten. Taucht man diese fehlerhaften Gegenstände in Wasser und brennt sie noch einmal, so wird die Glasur glatt. Gußgrund muß gleichmäßig dünn aufgetragen und scharf eingebrannt werden, so daß er sich mit dem Messer nicht mehr abkratzen läßt.

Die Deckemaille muß gut stehen und dementsprechend gemahlen sein. Unvorsichtige Verwendung von Stellmitteln kann alle möglichen Fehler verursachen; so wird z. B. die Emaille matt, wenn man zuviel Bittersalz gebraucht hat. Es setzt sich nämlich in der Emaille zu Natriumsulfat um, das dann auskrystallisiert. Zu viel Soda, Pottasche und Bittersalz rufen ferner Blasenbildung am Rand hervor. Zu feine Mahlung der Emaille verursacht Rissigwerden. Doch gibt es Emaillen, die nur dann richtigen Glanz bekommen, wenn sie fein gemahlen werden. Stücke, die zu schnell trocknen, ferner Hohlgeschirre reißen innen gern, weil die Feuchtigkeit schwer entweichen kann. Man muß solche Ware beim Brennen aufrechtstellen oder, wenn verkehrt, auf eine Schiene. Ein Mittel gegen das Reißen ist ein kleiner Zusatz von Magnesia und Soda zur Mühle. Haarrisse bilden sich, wenn sich die Grundglasur zu stark ausdehnt und dadurch die Weißglasur zerreißt. Je härter die Glasur ist, desto weniger dehnt sie sich aus, desto mehr neigt sie allerdings, namentlich an den Rändern, zum Abspringen. Eine Gußgrundglasur darf nicht zu kieselsäurereich sein, will man das Abplatzen infolge zu starker Ausdehnung des Eisens vermeiden.

Wenn Glasuren beim Brennen blind werden, so rührt das daher, daß infolge einer Undichtigkeit der Muffel Gase in den Ofen getreten sind. Sehr gefürchtet ist dieser Fehler in der Kochgeschirr- und Schilderfabrikation. Er entsteht durch Ausscheidung vorher gelöster Deckstoffe (Tonerde, Aluminiumfluorid) und kann durch deren Verminderung ohne Zusatz von Borax verhindert werden. Wenn die Glasur beim Einbrennen der Schrift oder des Dekors pockig wird, so ist meist die Weißglasur zu weich gegenüber dem Grund. Wie Bittersalz, kann auch schwefelsäurehaltiges Eisenoxyd Ausschlag bei brauner Emaille verursachen, ebenso unreines Chromoxyd bei grüner Emaille.

Schließlich kann auch das Brennen zahlreiche Fehler im Gefolge haben. Zu große Hitze verursacht Schaumigwerden, zu schwache Hitze gibt bei Grund stets durchgebranntes Geschirr oder ruft Abplatzen hervor. Brennwerkzeuge müssen stets geschärft sein, um zu große Brennzeichen zu vermeiden. Durch verkehrtes Richten des Geschirrs entstehen Sprünge, die meist erst während des Gebrauchs zum Vorschein kommen und ein allmähliches Abbröckeln verursachen.

Beschädigungen des Geschirrs beim Transport lassen sich natürlich durch sachgemäße Verpackung leicht vermeiden. Emaillegeschirr soll nicht wie Eisen, sondern wie Glas oder Porzellan behandelt werden.

Statistisches. Die Emailleindustrie hat sich zu hoher Blüte entfaltet. Viele Hüttenwerke und Eisengießereien, ferner auch elektrotechnische Fabriken haben Emaillieranstalten. Die wichtigste Gruppe bilden die Blechstanz- und Emaillierwerke, die sich in Deutschland zu einem Verband zusammengeschlossen; ebenso haben die Schilder- und Herdfabriken ihren Verband.

Deutschland fabriziert jährlich mehr als 100 Million. Kochgeschirre, Mülleimer, Schaufeln u. s. w. und verbraucht hierzu etwa 100 000 *t* Feinblech und etwa 25 000 *t* Chemikalien, wovon allein über 5000 *t* auf Borax und 2000 *t* auf Kryolith und 1000 *t* auf Metalloxyde (Zinnoxyd, Antimonoxyd, Zirkonoxyd, Bleioxyd u. s. w.) entfallen.

Zur Emaillierung von Guß, wie Badewannen, Herden, werden etwa weitere 600 *t* Metalloxyde verbraucht

Es existieren in Deutschland rund 250 Emaillierwerke, wovon schätzungsweise 112 für Kochgeschirre und Blechgefäße, 45 für Schilder und Lampenteile, 33 für Herde und 50 für Guß und 10 für Spezialartikel sind.

Der Gesamtumsatz aller Gruppen Emaillierwerke beträgt 130–150 Million. M. Über 30 000 Arbeiter sind in der Emailleindustrie tätig.

Literatur: BRAUSE, Der Emailliermeister. Dresden 1911. – EYER, Die Eisenemaillierung. Leipzig 1907; Die Zusammensetzung der Emailglasuren. Selbstverlag, Halberstadt 1908; Emailwissenschaft. Dresden 1913; Anlagen und Einrichtungen eines Emaillierwerks. Berlin 1913; Naturgeschichte der Emailfehler. Berlin 1912; Das Weißtrüben der Emailglasuren. Selbstverlag, Halberstadt 1925; Die Fehler beim Emaillieren, ihre Ursache und Beseitigung. Selbstverlag, Halberstadt 1925; Elektrische Emaillieröfen. Selbstverlag, Halberstadt 1928. – EYER JUN., Entwurf und Berechnung eines Emaillierwerks. Halberstadt 1927. – GRÜNWALD, Chemische Technologie der Emailrohmaterialien. Dresden 1911; Kalender für die Eisenemailindustrie Leipzig 1912; Abhandlungen aus der Eisenemail- und Verzinnungstechnik. Leipzig 1910; Theorie und Praxis der Blech- und Gußemailindustrie. Leipzig 1908. – KITZIG, Das Emaillieren von Blech- und Gußgeschirren nach modernem Verfahren. Leipzig 1907. – LINKE, Anlage und Betrieb eines modernen Emaillierwerks. Dresden 1924. – LUTHMER, Das Email. Leipzig 1892. – MACHT, Über Email und dessen Verwendung zu kunstgewerblichen Zwecken. Wien 1885. – RANDAU, Die Fabrikation des Emails und das Emaillieren. 4. Aufl., Wien 1909. – VIELHABER, Rezepttaschenbuch. Meißen 1925; Die Konstruktion der Emailversätze. Meißen 1925. – VOGELSANG, Lehrbuch der Eisenemaillierkunst. Braunschweig 1851. – Fachzeitschriften: Emailletechnische Monatsblätter. Halberstadt; Emailwarenindustrie Meißen; Illustrierte Ztg. für Blechind. Leipzig; *Keram. Rdsch.* Berlin; Glashütte, Dresden. *Eyer.*

Embarin (*Heyden*) ist mercurisalicylsulfonsaures Natrium und wird nach *D. R. P.* 216 267 hergestellt, indem frisch gefälltes Quecksilberoxyd mit Sulfosalicylsäure ($CO_2H:OH:SO_3H = 1:2:5$) und viel Wasser so lange erhitzt wird, bis Natronlauge kein Oxyd mehr abscheidet. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag in Natronlauge gelöst und das Alkalisalz isoliert. Ampullen mit einer etwa 7 %igen Lösung des Salzes und $^1/_2$ % Acoin, intramuskulär gegen Lues. *Dohrn.*

Embial (*Merck*) ist eine ölige Wismutverbindung unbekannter Zusammensetzung mit 0,07 *g Bi* in 1 cm^3. Anwendung bei Lues, intramuskuläre Injektion. *Dohrn.*

Emetin, $C_{29}H_{40}O_4N_2 = C_{25}H_{27}(OCH_3)_4(NH)N$ (nach O. KELLER, *Arch. Pharmaz.* 255, 75 [1917], $C_{30}H_{42}O_4N_2$), ist ein wirksamer Bestandteil der Brechwurzel (Radix Ipecacuanhae) von Psychotria (Cephaëlis) Ipecacuanha (Brasilien, Neu-Granada), Cephaëlis Ipecacuanha bildet nur ausnahmsweise Samen und pflanzt sich in der Regel vegetativ fort. In Brasilien besteht ein Ausfuhrverbot für lebende und fortpflanzungsfähige Teile der Pflanze. Trotzdem sind Anbauversuche in Britisch- und Niederländisch-Indien neuerdings mit Erfolg durchgeführt, aber nennenswerte Mengen Droge kommen aus Ostindien noch nicht in den Handel.

Emetin bildet ein weißes, amorphes Pulver vom *Schmelzp.* 74° (68°); $[\alpha]_D$ –32,7° (c = 4,118 in 50 %igem Alkohol) oder –50° (in Chloroform). Das Alkaloid ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, heißem Benzol, kaum in Benzin, fast unlöslich in Wasser. Es ist eine 2wertige Base, die Lackmuspapier stark bläut, bitter schmeckt und giftig ist. Die Lösungen färben sich am Sonnenlicht schnell gelb. Die farblose Lösung in *konz.* Schwefelsäure wird durch Molybdänsäure intensiv smaragdgrün gefärbt.

Die Salze krystallisieren zum Teil sehr gut. Sie schmecken süßlich-bitter, nicht kratzend. Das Chlorhydrat, $C_{29}H_{40}O_4N_2 \cdot 2\,HCl \cdot 7\,H_2O$, krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 235° sintern und bei 255° unter Aufschäumen schmelzen, $[\alpha]_D + 11°$ bis $+21°$ (in Wasser, c = 1 bis 8), das Bromhydrat, $C_{29}H_{40}O_4N_2 \cdot 2\,HBr \cdot 4\,H_2O$, in weißen Nädelchen, die sich bei 21° in 49 Tl. Wasser, sehr leicht in heißem Wasser, wenig in kaltem Alkohol lösen. $[\alpha]_D + 12°$ bis 15,2° (in Wasser, c = 1,4 bis 3,9). Sie schmelzen bei 246—248° (250—265°). Das Jodhydrat, $C_{29}H_{40}O_4N_2 \cdot 2\,HJ \cdot 3\,H_2O$, schmilzt bei 235—238°. Emetin ist der Methyläther des Cephaelins und gibt bei der Oxydation 6,7-Dimethoxyisochinolin-1-carbonsäure, m-Hemipinsäure, sowie deren Imid und ist als Derivat eines Dimethoxyisochinolins aufzufassen (O. HESSE, *A.* **405**, 1 [1914]; A. WINDAUS und L. HERMANNS, *B.* **47**, 1470 [1914]; F. H. CARR und F. L. PYMAN, *Journ. Chem. Soc. London* **105**, 1591 [1914]; J. J. DOBBIE und J. J. FOX, ebenda **105**, 1639 [1914]; P. KARRER, *B.* **49**, 2057 [1916]).

Zur Darstellung wird das entfettete Pulver der Wurzel mit Alkohol oder mit Salzsäure extrahiert. Zur Abscheidung der Base dient zweckmäßig das Bromhydrat (W. G. WHIFFEN, *D. R. P.* 99090). Darstellung im kleinen s. O. HESSE, l. c., sowie O. KELLER und H. BERNHARD (*Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **263**, 401 [1925]); Gehaltsbestimmung: KELLER, *Ztschr. analyt. Chem.* **32**, 262; G. KOTTMAYER, ebenda **32**, 263. Die Droge enthält höchstens 1,62% Emetin, neben diesem noch Cephaelin, Psychotrin und sehr geringe Mengen Ipecamin und Hydroipecamin, im ganzen etwa 2,5% Gesamtalkaloide. Der Gehalt schwankt je nach der Sorte der Droge (Carthagenarinde, Riorinde u. s. w.; vgl. P. SIEDLER, *Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **12**, 78 [1902]; O. HESSE, *A.* **405**, 1 [1914]).

Cephaelin, $C_{28}H_{38}O_4N_2$, $[\alpha]_D$ —43,4°, ist das dem Emetin zugrundeliegende Phenol. Durch Alkylierung kann man aus Cephaelin Homologe des Emetins (Emetäthylin, Emetpropylin u. s. w.) gewinnen (*M. L. B., D. R. P.* 301 498 [1915]; P. KARRER, *B.* **49**, 2057 [1916]), durch Methylierung mit Phenyltrimethylammoniumhydroxyd Emetin (*Sandoz, Schw. P.* 128 599 [1927], vgl. RODIONOW, *Bl.* [4] **39**, 305 [1926]). Die Beziehungen der Ipecacuanha-Alkaloide zueinander ergeben sich aus folgendem Schema:

Cephaelin	←	Psychotrin	→	Iso-Cephaelin
$C_{25}H_{28}N_2(OCH_3)_3OH$		$C_{25}H_{26}N_2(OCH_3)_3OH$		$C_{25}H_{28}N_2(OCH_3)_3OH$
↓		↓		↓
Emetin	←	O-Methylpsychotrin	→	Iso-Emetin
$C_{25}H_{28}N_2(OCH_3)_4$		$C_{25}H_{26}N_2(OCH_3)_4$		$C_{25}H_{28}N_2(OCH_3)_4$

Das Emetinchlorhydrat des Handels enthält 0,80—3,11% Cephaelin (G. E. EWE, *Amer. Journ. Pharm.* **91**, 275 [1919]). Bestimmung des Emetins: P. DUTOIT und MEYER-LÉVY, *Journ. Chim. physique* **14**, 353 [1916])

Emetin dient als Brechmittel (Dosis 0,005—0,01 *g*), als Expectorans und Antipyreticum bei Lungenentzündung (Dosis 0,001—0,002 *g*). Während Cephaelin stärker als Emetin wirkt, ist Psychotrin wirkungslos (LEWIN, Pharm. Journ. [4] **16**, 642 [1908]). Amöbendysenterie wird durch Emetinsalze prompt zur Heilung gebracht, solange sie noch nicht chronisch geworden ist (ROGERS, Pharm. Journ. [4] **35**, 294, 300 [1912]). Verwendung bei Bilharziakrankheit: M. MAYER, *Münch. med. Wchschr.* **65**, 612 [1918]. Pharmakologische Studien über Ipecacuanha-Alkaloide s. A. L. WALTERS und E. W. KOCH, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **10**, 73 [1917].

Das Ipecopan (*Sandoz*) enthält außer Emetin die Gesamtalkaloide des Opiums. Es bewährt sich als Expectorans und Sedativum bei Bronchitiden (F. ANSCHÜTZ, *Dtsch. med. Wchschr.* **50**, 49 [1924]).

Die BEHRINGWERKE A.-G., Marburg, stellen aus salzsaurem Emetin und Yatren unter Zusatz von Serum ein Präparat her, das zu Injektionen bei chronischer Amöbenruhr verwendet werden soll (*D. R. P.* 378 155).

Literatur: HENRY, Plant-Alkaloids. London 1924, S. 420. *Herm. Emde.*

Emodin, Rheumemodin, 6-Oxy-3-methyl-chrysazin, 4,5,7-Trioxy-2-methyl-anthrachinon, $C_{15}H_{10}O_5$, krystallisiert aus Eisessig in orangeroten Nadeln vom *Schmelzp.* 255–257°, aus verdünnter Essigsäure mit 1 *Mol.* Wasser, unzersetzt sublimierbar, reichlich löslich in heißem Alkohol, Äther und Eisessig; auch in *konz.* Schwefelsäure und Alkalien sowie Alkalicarbonaten löslich, u. zw. mit roter Farbe. Die Triacetylverbindung krystallisiert in gelben Nadeln vom *Schmelzp.* 193–194°.

Emodin findet sich frei sowie als Glucosid in zahlreichen Rheumarten, besonders reichlich in der offizinellen Rhabarberwurzel (chinesischer Rhabarber) neben Chrysophansäure, ferner frei und als Glucosid (Frangulin) in der Faulbaumrinde (von Rhamnus frangula L.) sowie in der „Cascara sagrada" (der Rinde von Rhamnus Purshiana D. C.).

Zur Darstellung extrahiert man chinesischen Rhabarber erst mit 70%igem, dann mit 95%igem Alkohol, dampft die Lösung im Vakuum bei höchstens 70° ein, trocknet den Rückstand und extrahiert ihn mit absolutem Äther. Den ätherischen Extrakt dampft man ein und behandelt den aus Alkohol umkrystallisierten Rückstand mit 5%iger Sodalösung, welche Chrysophansäure ungelöst läßt, Emodin und Rhein aufnimmt. Man fällt die Sodalösung mit Salzsäure, extrahiert den Niederschlag nach dem Trocknen mit Toluol, fällt rohes Emodin aus der Toluollösung mit Petrotäther aus und trennt es von dem schwerer löslichen Rhein durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (TSCHIRSCH und HEUBERGER, *Arch. Pharmaz.* **240**, 599, 607 [1902]).

Darstellung aus Faulbaumrinde s. COMBES, *Bull. Soc. chim. France* [4] **1**, 813 [1907].

In neuerer Zeit ist Emodin nach zwei verschiedenen Verfahren synthetisch erhalten worden: R. EDER, *D. R. P.* 397 316 [1922]; *Schw. P.* 101 767 [1922]; s. auch *Schw. P.* 95430, 95614, 95947; R. EDER und C. WIDMER, *Helv. chim. Acta* **6**, 966 [1923]; R. A. JACOBSON und R. ADAMS, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 1312 [1924].

Emodin findet Verwendung als prompt wirkendes Abführmittel (vgl. E. SEEL, *Arch. Pharmaz.* **257**, 229 [1919]; H. FÜHNER und J. DE DIOS FERNANDEZ, Arch. exper. Pathol. und Pharmak. **124**, 185 [1927]).

Identifizierung emodinhaltiger Drogen: G. D. BEAL und R. OKEY, *Journ. Amer. chem. Soc.* **39**, 716 [1917].

Bestimmung von Emodin in abführenden Drogen: G. D. BEAL und M. C. T. KATTI, *Chem. Ztrlbl.* **1926**, **I**, 745.

G. Cohn.

Emperor Brass ist eine Legierung aus 60% Kupfer, 20% Aluminium und 20% Zink.

E. H. Schulz.

Empyroform (*Schering*). Kondensationsprodukt von Birkenteer mit Formaldehyd. Dunkelbraunes, wenig riechendes, in Alkalien lösliches Pulver. In 2–5%iger Acetonlösung oder als Salbe bei Ekzemen.

Dohrn.

Emulsionen sind Systeme, die zwei flüssige Phasen enthalten, von denen die eine in Form von Kügelchen in der anderen verteilt ist. Die beiden Flüssigkeiten, die nicht mischbar oder nahezu nicht mischbar sein müssen, bezeichnet man als die innere bzw. äußere Phase (CLAYTON). Für zwei gegebene Flüssigkeiten gibt es demnach zwei Reihen von Emulsionen, je nachdem die eine in der anderen verteilt ist oder umgekehrt. Ferner gibt es keine Gründe, weshalb man nicht Emulsionen jeder gewünschten Konzentration sollte herstellen können, wobei jede der beiden Flüssigkeiten die Stelle jeder der beiden Phasen annehmen kann. Bisher sind aber in Wirklichkeit beide Reihen von Emulsionen noch für kein Paar von Flüssigkeiten dargestellt worden. Es ist wahrscheinlich, daß aus einem Zweikomponentensystem von zwei beweglichen Flüssigkeiten sich keine beständige Emulsion bilden läßt. Es muß in solchen Fällen noch ein dritter emulgierender Stoff hinzugefügt werden. Wenn Wasser die dispergierende Phase ist, so muß die emulgierende Substanz die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen und außerdem viscoser als dieses sein. Bisher gibt es noch keine Theorie, welche die Emulgierung mit der relativen Oberflächenspannung in Beziehungen setzt. Schaum ist eine Emulsion, in der die disperse Phase ein Gas und keine Flüssigkeit ist. Die elektrischen Ladungen der Tröpfchen einer Emulsion entsprechen in der Natur und dem Werte denjenigen der suspendierten Partikel.

Im allgemeinen kann gesagt werden, daß Öle, die 5,5% freie Fettsäure enthalten, spontan emulgieren, wenn sie zu einer 0,15%igen wässerigen Sodalösung gegeben werden (W. D. BANCROFT). Es ist wahrscheinlich, daß die Säuremischung, welche durch die Hydrolyse eines gegebenen Fettes entsteht, die bestmögliche Mischung zur Emulgierung in einer verdünnten Sodalösung ist. Die schützenden Seifenhäutchen, die sich dabei bilden, erreichen das Maximum ihrer Dicke und Unlöslichkeit nicht augenblicklich. Während mäßiges Schütteln beim Herstellen einer Emulsion vorteilhaft ist, kann allzu starkes Schütteln schädlich sein.

Milch ist keine vollständige Emulsion, Albumose ist nur wenig fähig, eine Ölemulsion zu halten, Serum und Eiweiß sind fast ohne Wirkung, während Säure- und Alkalialbumine sehr wirksam sind. Stabile Emulsionen können dargestellt werden, indem man als emulgierende Agenzien gewisse Niederschläge und Suspensionen benutzt, die sonst ohne Wirkung auf die Oberflächenspannung sind.

Ein hydrophiles Kolloid (s. Kolloide) erleichtert die Verwendbarkeit des Wassers als Dispersionsmittel, während ein hydrophobes Kolloid Wasser zur dispersen Phase zu machen sucht. Wenn man zwei vollständig miteinander mischbare Flüssigkeiten miteinander emulgieren will, so muß man einen Stoff hinzufügen, der sie nur teilweise mischbar macht. Eine Emulsion zweier Flüssigkeiten hat eine viel größere Viscosität als jede der beiden Komponenten.

In der Technik werden zur Herstellung von Emulsionen in der Regel besondere Emulgier- und Homogenisiermaschinen verwendet, deren Entwicklung von der Milchindustrie ausgegangen ist und unter Milch eingehend beschrieben wird. Es handelt sich dabei im wesentlichen um die von JULIEN und GAULIN angegebenen Apparate. Hierbei wird die Milch durch Capillaren unter hohem Druck gegen einen Ventilkegel gepreßt. Dieses Prinzip wurde in Deutschland von W. G. SCHRÖDER in Lübeck übernommen (*D. R. P.* 204 061, 204 062), der den Schaft des Ventilkegels aus Achat mit Gewinderillen versah (vgl. auch die weiteren Patente dieses Erfinders und der O. RUNGE A. G., *D. R. P.* 240 874, 304 858, 304 908, 309 717, 309 976, 310 267, 349 345, 401 477, 402 941, 434 921).

Zur Emulgierung von Öl mit Wasser werden noch heizbare Vormischapparate verwendet, die es ermöglichen, Öl und harte Fette in geschmolzenem Zustande mit Wasser zu emulgieren. Insbesondere in der Industrie der Margarine und pflanzlicher Speisefette haben diese Maschinen, teilweise in direkter Verbindung mit Kirnmaschinen, ausgedehnte Anwendung gefunden (s. Speisefette). Der SCHRÖDERsche Ventilkegel mit verstellbaren Stufen, der zum Zwecke des Einschleifens der Flächen mechanisch in Umdrehungen versetzt wird, gestattet eine genaue Einstellung der kleinen Entfernungen zwischen den einzelnen Stufen und den zugehörigen Ventilsitzflächen derart, daß die erste Kegelfläche entsprechend dem zu homogenisierenden Flüssigkeitsgemisch weiter von der Sitzfläche eingestellt wird und bei dem folgenden diese Entfernung immer mehr verkleinert wird. Die zu zerkleinernden Fettkügelchen werden also zwischen den ersten Flächen gewissermaßen vorzerkleinert, dann immer mehr zerkleinert und schließlich aufs feinste zerrieben, wodurch unter verhältnismäßig geringem Kraftaufwand eine sehr feine Homogenisierung auch bei schwer zu emulgierendem Material erreicht werden kann.

Technisch ebenso wichtig wie die Herstellung von Emulsionen ist auch ihre Zerstörung. Rohölemulsionen ließ man zu diesem Zwecke ursprünglich in Tanks einfach längere Zeit ruhig stehen, wobei man sie später der Sonnenbestrahlung aussetzte, ein Verfahren, das naturgemäß große Verdampfungsverluste zur Folge hatte. Daraus entwickelte sich die Einwirkung von Dampf, wobei anfänglich Gasolin und Naphtha fast völlig verlorengingen. Heute ist die Verwendung von Dampf zum Brechen der Rohölemulsionen am gebräuchlichsten; die angewendeten Temperaturen schwanken zwischen 50—70°. Andere Verfahren sind das Verfahren von COTTRELL (Einwirkung von hochgespanntem Strom bei etwa 70°; s. Elektrofilter, Bd. **IV**, 388), chemische

Behandlung mit Alkalien, Salzen u. dgl., sowie die Anwendung der Zentrifugalkraft und Anwendung von Wärme von 175–260°. Als chemisches Mittel ist z. B. bekannt das Tret-O-Lite, das etwa aus 83% Natriumoleat, 5,5% Natriumresinat, 5% Natriumsilicat, 4% Phenol, 1,5% Paraffin besteht. Es wird in 1%igen wässerigen Lösungen in Mengen von 0,1—1 *Gew.-%* der Emulsion zugegeben, wobei das Brechen der Emulsion durch Erwärmen auf etwa 65° unterstützt wird.

Literatur: W. CLAYTON (L. F. LOEB), Die Theorie der Emulsionen und der Emulgierung. Berlin 1924. – O. LANGE, Technik der Emulsionen. Berlin 1929. – ALADIN, Technisch verwendbare Emulsionen. Berlin 1929. – Ferner unter anderen M. H. FISCHER und M. O. HOOKER, Über das Entstehen und Vergehen von Emulsionen. *Kolloid-Ztschr.* **19**, 129 [1916]. – W. CLAYTON, Gegenwärtige Auffassung der Emulsionen. *Journ. Soc. chem. Ind* **38**, 113 [1919]. – O. BEYER, Emulgierte Öle und Fette. *Chem.-Ztg.* **44**, 633 [1920]. – F. G. D. DONNAN, Emulsionen. Trans. Faraday Soc. **16**, 17 [1922]. *J. Reitstötter.*

Encypan (PHARMAZEUTISCHE WERKE NORGINE A. G., Prag-Aussig), enthält die für die Verdauung wichtigen Fermente und Enzyme, wie trockene Ochsengalle, Trypsin, Diastase und Lipase, in einer magenresistenten Schutzmasse. Anwendung bei Verdauungsstörungen. *Dohrn.*

Encytol (VEREINIGTE CHEMISCHE WERKE, Charlottenburg), ein borsaures Cholin in krystallinischer Form, dessen Herstellung zum Patent angemeldet ist. Verwendung besonders gegen bösartige Geschwülste in 10%iger Lösung intravenös. *Dohrn.*

Endo- und exothermisch. Endothermisch sind solche chemischen Reaktionen, welche unter Wärmebindung verlaufen, z. B. die Stickoxydbildung; exothermische Reaktionen entwickeln Wärme. Gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik werden durch Temperaturerhöhung endothermische Umsetzungen begünstigt, exothermische zurückgedrängt. *K. Arndt.*

Enésol (CLIN & Co., Paris), s. Bd. **I**, 601.

Enfleurage s. Riechstoffe.

Engesterium ist ein Britanniametall (Bd. **II**, 667) aus 88,5% Zinn, 7,1 Antimon, 3,5% Kupfer und 0,9% Zink. *E. H. Schulz.*

Entfärbungsmittel sind Stoffe, welche entweder durch Adsorption oder durch Reduktion bzw. Oxydation die in Flüssigkeiten enthaltenen färbenden Substanzen entfernen. Als Adsorptionsmittel dienen Bleicherden (Bd. **II**, 476); Entfärbungskohle (aktive Kohlen) s. d. unter Kohlenstoff; Silicagel s. d.

Die reduzierend bzw. oxydierend wirkenden Entfärbungsmittel sind unter Bleicherei, Bd. **II**, 479, beschrieben.

Literatur: L. SINGER, Anorganische und organische Entfärbungsmittel. Dresden und Leipzig 1929. *Ullmann.*

Enthaarungsmittel, Depilatorien (s. auch Kosmetische Präparate). An chemischen Mitteln werden ausschließlich Schwefelalkali- oder Erdalkaliverbindungen benutzt, die man in Breiform für kurze Zeit aufträgt. Eva-Creme (RÖBEL & FIEDLER, Leipzig) ist ein Erdalkalisulfidpräparat, dem zur Vermeidung von Hautreizung Stärke beigemischt ist. Parfümierte Calciumsulfidpräparate sind Dulmin und Depilatorium BEIERSDORF. Verwendung in der Kosmetik und Chirurgie in Tuben. *Dohrn.*

Entnebelungseinrichtungen sind Gasreiniger (s. d.), die zur Beseitigung der den Gasen beigemengten Nebel dienen. Unter Nebel versteht man äußerst feine Bläschen oder Tröpfchen, mitunter auch feste Körper, die sich aus heißen Gasen beim Abkühlen ausscheiden und infolge ihrer Feinheit im Schwebezustande verharren. Die Nebel sind umso feiner, je plötzlicher sie sich bilden und je größer die Gasmenge ist, in welcher sie verteilt sind. Sie entstehen auch durch Einwirkung von Gasen aufeinander, z. B. von Salzsäure und Ammoniak oder von Salzsäure und Wasserdampf oder Schwefelsäureanhydrid und Feuchtigkeit. Bei den Entnebelungseinrichtungen ist zu unterscheiden, ob die Nebel aus an und für sich unschädlichen

Bestandteilen, wie Wasser, herrühren oder Säuren, Gifte, Staub bzw. verwertbare Teile enthalten. Im ersten Falle wird erwärmte trockene Luft zugeführt, die den Nebel umso schneller auflöst, je feiner er ist. Hierzu dienen Exhaustoren (s. d.) zusammen mit besonderen Heizkörpern (Entnebelungseinrichtungen von SCHILDE, Hersfeld, DANNEBERG & QUANDT, Berlin, SIMON BÜHLER & BAUMANN, Frankfurt a. M., HÖRENZ & IMLE, Dresden). Bei der zweiten Gruppe der Nebel hängt die Art ihrer Beseitigung davon ab, ob die Gewinnung der Säuren, Gifte, Staubteilchen u. s. w. lohnend ist. Ist dies nicht der Fall, versucht man sie wie im ersten Falle durch Zufuhr möglichst erhitzter Luft aufzulösen oder sie so weit zu verdünnen, daß sie bei der Abführung in den Kamin nicht mehr gesundheitsschädlich sind. Bei den Dissipatoren (Bd. **III**, 703) kann der nebelhaltige Gasstrom selbst zum Ansaugen frischer Luft benutzt werden. Im andern Fall werden die Nebel niedergeschlagen und teilweise als feste, staubförmige Körper gewonnen. Zweckmäßig erhöht und erniedrigt man hierbei die Temperatur der Nebelgase abwechselnd, u. zw. mit nicht zu schroffen Übergängen. Hierbei lösen sich die feinsten Nebelgase auf und schlagen sich dann auf den größeren Teilchen nieder, welche als Anziehungspunkte für das Kondensat dienen, namentlich, wenn sie sich bereits mit Flüssigkeit beladen haben. Bei senkrechten Kühlern treten die Gase am besten oben ein und unten aus, um die Gasverteilung zu begünstigen.

Die Oberflächenanziehung (Adhäsion) wird in zahlreichen Ausführungen zur Niederschlagung der Nebel verwendet. Hierzu dienen Platten, Bleche, Zweige, Steine, Koks, Späne, Rohrstücke, Körner, Fasern, Gewebe, Siebe u. s. w., kurz Körper mit möglichst großer Oberfläche, die entweder trocken gehalten oder mit geeigneter Flüssigkeit berieselt werden, am besten mit den Kondensaten selbst (s. auch Kondensationsapparate). Die Niederschlagskörper der kleineren Abmessungen wirken als Gasfilter (s. d.); sie können nicht mehr berieselt werden, ohne die Durchgänge zu verlegen und damit die Wirkung zu beeinträchtigen. Besonders untauglich sind sie für die Durchführung des Gegenstromes.

Schließlich mag noch auf die Waschapparate hingewiesen werden, bei denen, wie bei den Standardwäschern der Leuchtgasfabriken, ein mit einer horizontalen Achse sich drehendes Sieb dem Gase eine ständig mit Flüssigkeit getränkte Fläche darbietet, ferner auch die senkrechten Wäscher der *Bamag* und von FELD, wo sich die Flüssigkeiten etagenweise zu Schleiern zerteilen und zu wiederholten Malen dem Gase darbieten, auch die Wäscher von STROEDER, THEISSEN und ERZRÖST-GESELLSCHAFT, welche eine innige Berührung des Gases mit der Waschflüssigkeit herbeiführen. Auch mit Streudüsen in verschiedener Kopfanordnung kann man größe Oberflächen schaffen und das Gas intensiv beeinflussen. Die letztgenannten Apparate haben noch den Vorzug, daß sie dem Gase eine bestimmte Geschwindigkeit erteilen, also an Betriebskraft sparen.

Soll die Änderung der Stromrichtung zum Niederschlagen der Nebelteilchen verwendet werden, so muß der Ablenkungswinkel möglichst groß genommen und die Richtungsänderung möglichst oft wiederholt werden; ferner muß das Kondensat dem Gasstrom unmittelbar nach der Bildung entzogen und endlich der Gasstrom in möglichst viele Teile zerteilt werden, um den Druckverlust zu verringern. Dies ist besonders wichtig bei dem Abdampfentöler von SCHIFF & STERN, Leipzig (Abb. 271), wo durch Wellblecheinsätze mit kreisförmigen Einrollungen neutrale, sozusagen windstille Zonen geschaffen werden, in denen sich die Ölteilchen aus dem Dampfstrome niederschlagen, um dann nach unten abgeführt zu werden. Diese Apparate eignen sich auch zur Entölung von Preßluft. Soll dem Kesseldampf mitgerissenes Kesselwasser entzogen werden, so werden Frischdampfreiniger verwendet,

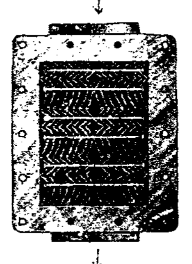


Abb. 271. Abdampfentöler von SCHIFF & STERN, Leipzig.

wie z. B. von O. LOSS (Abb. 272). Der Frischdampfreiniger besteht aus einem in 2 Rundkanäle sich spaltenden Kanal, dem die Flüssigkeitsteilchen durch tangential auftreffende Auffangvorrichtungen entzogen werden (s. auch Abscheider, Bd. **I**, 35). Man kondensiert ferner die Nebel durch rein mechanische Bearbeitung, z. B. durch energisches Rühren mittels durchbrochener oder zusammenhängender Flügel, wobei die Bläschen in Flüssigkeitsflächen übergeführt werden (s. Gaszentrifugen), oder durch Rundgasreiniger, wo das Gas ohne besondere Kraftzufuhr gezwungen wird, einen Spiralweg zu durchschreiten und die schwereren Teilchen auszuscheiden. Besondere Beachtung verdient der Generatorgasreiniger von SMITH (*Chem. Apparatur* **1914**, 129), bei dem ein Glaswollediaphragma zwischen 2 Metallsieben liegt und bei großer Gasgeschwindigkeit eine bessere Wirkung erzielt als bei langsamer. Vermutlich werden die Nebelteilchen hierbei mechanisch zerrissen, falls nicht elektrische Erscheinungen auftreten. Die Elektrofilter (s. d.) haben sich für die Abscheidung von Nebeln sehr gut bewährt, z. B. bei der Brüdenniederschlagung in der Kohlebrikettherstellung oder bei der Kohlenwasserstoffabscheidung in der Generator-, Koks- und Leuchtgasgewinnung.

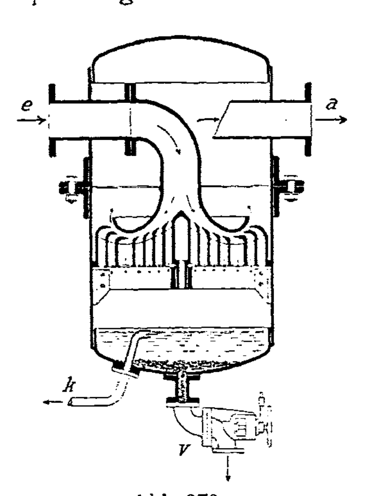


Abb. 272. Frischdampfreiniger von O. LOOS, G. m. b. H., Charlottenburg. *e* Dampfeintritt; *a* Dampfaustritt; *k* Kondensatabfluß; *v* Abschlämmventil.

Die Entnebelungseinrichtungen sind nicht nur in gesundheitlicher Beziehung sehr wesentlich, da z. B. in den Spinnereien, Wäschereien, Siedereien, Brauereien, Färbereien die Arbeiter und Arbeitsvorrichtungen durch den Nebelgehalt der Luft stark leiden, sondern auch für viele chemisch-technische Prozesse unentbehrlich, so bei der Destillation von Kohlen (Gewinnung von Generator-, Koks-, Wasser- und Leuchtgas), von Flüssigkeiten, bei der Fraktionierung, Konzentration und Kühlung, Kondensation, ferner bei der Darstellung der anorganischen Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Flußsäure, der organischen Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure. Durch stufenweise Niederschlagung ist es gelungen, die einzelnen Bestandteile der Gase in reiner Form für sich zu gewinnen und bei wertvollen Substanzen selbst verhältnismäßig geringe Mengen in verkaufsfähige Form zu bringen.

H. Rabe.

Entscheinungsmittel s. Erdöl (Bd. **IV**, 568).

Entstaubungsanlagen sind Vorrichtungen zur Beseitigung bzw. Verwertung von Staub. Unter Staub versteht man feste Teilchen, die infolge ihrer Feinheit sich längere Zeit im Schwebezustande halten können. Der mittlere Durchmesser der Rußteilchen beträgt z. B. nach STARK (Wied. Ann. Phys. Chem. **62**, 353 [1897]) 0,000262 *mm*. Neben pflanzlichen und tierischen Stoffen, meist in Faserform, kommen Gesteinsteilchen, wie Sand, keramische Produkte, wie Porzellan, Steinzeug, Ziegel, Farben, Erze, Metalle und Metallverbindungen als Stauberzeuger in Betracht. Der Staub ist in gesundheitlicher Beziehung schädlich, indem er die Luftwege verschließt; außerdem erschwert er viele chemische Prozesse, bedeutet einen mehr oder weniger großen Verlust und beeinträchtigt die Beschaffenheit vieler Produkte. Die Vorrichtungen zur Beseitigung des Staubes unterscheiden sich nach den Medien, in welchen der Staub schwebt. Falls möglich, wird der Staub unmittelbar an der Entstehungsstelle aufgefangen. Er wird beim Schleifen von Stein, Glas, Metall, Hartgummi, Holz, desgleichen bei der Mahlung von Salzen, Getreide, Farben, Erzen sowie beim Packen solcher Materialien unmittelbar an der Bearbeitungsstelle abgesogen (s. auch Gasreiniger). Er wird hierbei mit möglichst wenig Luft verdünnt und daher leichter aufgefangen. Aus Gasen wird er mit der am einfachsten erscheinenden Methode der Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit entfernt, u. zw. scheiden sich hierbei

die Teilchen entsprechend ihrer Größe ab, soweit sich die kleineren Teilchen nicht durch Zusammenballen zu gröberen vereinigen und daher leichter abgeschieden werden. Dieses Verfahren wird in den Staubkammern durchgeführt, aber mit nur unvollkommenem Erfolge, weil die örtlichen Strömungen einen Teil der Abscheidungen wieder aufwirbeln. Erst durch Einbau von möglichst nahe aneinander liegenden oder stehenden Absetzflächen wird den Staubteilchen günstige Gelegenheit zum Niederschlagen gegeben. Warme Gase werden möglichst von oben nach unten durch die Kammer geführt, weil sie sich hierbei über große Flächen besser verteilen und vor allen Dingen eine gleichmäßige Geschwindigkeit annehmen. Die Geschwindigkeit soll möglichst gering gehalten werden, um jede Aufwirbelung zu verhindern. Durch Aufrauhung und Aufschichtung von Körpern, wie Steinen, Körnern, Geweben, Netzen od. dgl., können die Flächen ersetzt werden, doch ist hierbei die Staubentnahme, d. h. die Wiederablösung, zu berücksichtigen. Die Absetzflächen werden von Zeit zu Zeit durch Klopfvorrichtungen von Staub befreit, am besten unter gleichzeitiger Ausschaltung der betreffenden Abteilungen (s. auch Blei, Bd. **II**, 462). Die Verstopfung der Zwischenräume (s. auch Gasfilter) wird durch Bewegung des Filtermateriales in dem Gasstrom entgegengesetzter Richtung sowie durch Staubbefreiung des verbrauchten bzw. Ersatz desselben durch frisches Material mittels automatischer Transportvorrichtungen, wie Schnecken in den Hüttenbetrieben, verhindert. Oft wird das Niederschlagsmaterial mit passend gewählten Flüssigkeiten, wie Wasser, Säure, Kohlenwasserstoffe, berieselt (s. auch Bd. **II**, 464), sei es, um die Zwischenräume ständig frei zu halten, also den Staub unmittelbar nach dem Absetzen fortzuspülen, sei es, um ihn anzuziehen, „festzuleimen". Die Waschprozesse (s. Kondensationsapparate) werden vielfach in Gefäßen durchgeführt, durch deren Flüssigkeit das staubhaltige Gas in möglichst feiner Verteilung, oftmals durch energisches Rühren unterstützt, hindurchgedrückt oder -gesaugt wird. Auch Düsen, mit der betreffenden Flüssigkeit gespeist, werden verwendet. Da diese sich aber leicht verstopfen, benutzt man auch mechanische Zerstäubungsvorrichtungen, wie rotierende Zylinder, Trichter, Siebe, Scheiben, Walzen, Flügelräder, die entweder in die Flüssigkeit eintauchen oder als Prallflächen für sie dienen. Diese Vorrichtungen ergeben schleier- oder regenförmige Verteilung und erzielen daher eine möglichst innige Berührung der Flüssigkeit mit den zu reinigenden Gasen. Ein anderer Weg zur Staubniederschlagung besteht in möglichst häufigem Richtungswechsel des Gasstromes; hierbei werden die Staubteilchen am besten sofort in Absetztaschen oder -rinnen übergeleitet, in denen keine Aufwirbelung mehr eintreten, sondern die Ansammlung behufs Weiterverwendung erfolgen kann. Die Auffangung geschieht am besten bei der Umlenkung von unten nach oben, um die natürliche Schwere nach Kräften auszunutzen, z. B. werden bei Ruß seit längerer Zeit vor dem Austritt des Rauches ins Freie Stoßteller zur Stromumkehrung verwendet. Ein ähnlicher Effekt wird durch ein dauerndes Entlangführenlassen der Staubluft an Kreisinnenflächen erreicht (s. Gasreiniger), besonders bei maschineller Rotation des Gases (s. Gaszentrifugen). Natürlich wird die zentrifugale Wirkung durch Hinzunahme von Waschvorrichtungen bedeutend verstärkt. In der neuesten Zeit sind die Elektrofilter (s. d. Bd. **IV**, 388 sowie Blei, Bd. **II**, 464) mit Erfolg angewendet worden, welche die Teilchen in leicht verwertbarer Form wiederzugewinnen gestatten.

Staubteilchen leicht verdampfbarer Substanzen, wie Salmiak, lassen sich durch Wiedererhitzen und langsames Abkühlen in kompakte Form überführen. Doch ist es ratsamer, die Bildung des feinen Staubes zu vermeiden als ihn niederzuschlagen. So strebt man jetzt darnach, die Aufwirbelung des Erzes beim Rösten von vornherein zu verhindern, indem man getrennte Wege für die Luft und das Erz schafft, um die Luftgeschwindigkeit zu verlangsamen.

Zur Beseitigung des Staubes aus Flüssigkeiten, z. B. aus Waschwässern, benutzt man am besten Absetzbehälter oder Kläranlagen (s. auch Filter) sowie

Berieselungsapparate, deren Füllkörper sich allmählich mit dem feinsten Staub beladen und die reine Flüssigkeit abfließen lassen. Natürlich können auch die üblichen Filtervorrichtungen gute Dienste leisten, wobei jedoch besonders auf die Gefahr der Verstopfung zu achten ist.

Die Entstaubung von festen Körpern wird rein mechanisch, z. B. durch Erschütterung, Klopfen und Bürsten oder durch einen starken Luftstrom, vorgenommen. Für Säcke mit pulverigen Bestandteilen, z. B. Zement, Salzen, verwendet man besondere, mit regelbaren Klopfern versehene Maschinen, die mit Auffangvorrichtungen für den Staub versehen sind, so seitens der Firma W. F. L. BETH, Lübeck, ferner Sieb- und Sichtmaschinen für Mehl und sonstige feine Teilchen, wobei entweder drehbare Siebe oder Klopfapparate benutzt werden, um für den durchfallenden Staub stets reine Flächen zu gewinnen. Bei der Grieß- und Dunstputzmaschine von C. G. W. KAPLER wird die Siebwirkung durch einen Luftstrom unterstützt, der nur die leichtesten Teile vom Sieb abhebt und weiterführt. Die sog. Vakuumreinigung führt einen starken Luftstrom an den den Staub enthaltenden Materialien vorüber und löst ihn von den Flächen ab. Er wird dann in besonderen Filtern aufgefangen. Durch Mitverwendung von mechanischen Klopfvorrichtungen wird die Ablösung des Staubes begünstigt und daher selbst durch das Gewebe hindurch der Staub entfernt. Solche Vorrichtungen bieten vollen Ersatz für die sonst üblichen Klopfvorrichtungen, die mit starkem Geräusch verbunden sind und den Staub wohl ablösen, aber nicht aus der Luft entfernen. Für die chemische Technik handelt es sich um Decken, Säcke, Wände, Apparate, Fußböden, deren Staubfreiheit unbedingt geboten ist, z. B. bei der Herstellung photographischer Platten, bei den gärungstechnischen Verfahren, bei der Verarbeitung zuckerhaltiger Stoffe in Konfitürenfabriken, ferner um die Entfernung des Flugstaubes aus den Heizkanälen der Dampfkessel, aus den elektrischen Maschinen u. s. w. Sehr wesentlich ist die Form der Mundstücke, die nicht nur eine energische Staubabführung erreichen, sondern auch die Staubaufwirbelung hierbei möglichst ausschließen soll. Die gewöhnlichen Exhaustoren bringen kein genügendes Vakuum für die Entstaubung hervor, wohl aber Dampfstrahl-Exhaustoren, Kolben- oder Membranpumpen, rotierende Sauger u. s. w. Die Luftmengen sollen möglichst reichlich bemessen werden. Zum Auffangen des Staubes dienen taschenartige Filter oder Waschapparate mit Eintauchvorrichtung, Brausen oder Düsen, falls nicht der Staub ins Freie oder in einen Kamin abgeführt wird, was für viele Zwecke das Einfachste ist.

Literatur: GUILLEMAIN, Staubverdichtung. 1911. – HERING, Die Verdichtung des Hüttenstaubes. 1888. – H. JACOBI, Die Preßluftentstäubung in den Eisenbahnen. 1914. *H. Rabe.*

Entwickler s. Photographie unter Entwickler.

Entwicklungsfarben s. Bd. **II**, 44, und Färberei.

Enzyme s. Fermente.

Eosine sind saure Pyroninfarbstoffe, u. zw. substituierte Fluoresceine. Ihre Färbung ist leuchtend rot (ἕως = Morgenröte).

I: KO, Br, Br, O, Br, =O, Br, C, CO_2K

II: KO, J, J, O, J, =O, J, C, CO_2K

III: KO, Br, Br, O, Br, =O, Br, C, $CO \cdot OC_2H_5$

Eosin (*Geigy*), (Formel I), extra GGF, salzfrei, O *konz.* (*I. G.*), 3 J (*Monnet*), entstehen durch Bromen von Fluorescein (*Möhlau-Bucherer* 210).

Eosin BNX (*I. G.*), 1875 von CARO erfunden, entsteht durch Nitrieren von Dibromfluorescein oder Bromen von Dinitrofluorescein. Braunes, krystallinisches Pulver.

Die Marke J (*I. G.*) (Formel II), 1876 von KUSSMAUL erfunden, ist das Kalium- oder Natriumsalz des Tetrajodfluoresceins (HEUMANN 1, 489), einer der lichtunechtesten Farbstoffe; dient auch als Sensibilisator in der Photographie.

Die Marke S (*I. G.*) (Formel III), ist das Kaliumsalz des Äthylesters des Tetrabromfluoresceins (*Schultz*, 6. Aufl., Nr. 589). Braunes Pulver mit grünen Kryställchen durchsetzt, in Alkohol und Wasser schwer löslich, in ersterem mit grünlichgelber, in letzterem mit bräunlichgelber Fluorescenz. Es dient zum Färben von Stanniol. *Durand* stellt folgende Marken her nach den bei *Schultz*, 6. Aufl., Nr. 587 und Nr. 588 angegebenen Methoden: 3 G, DWC, bläulich, A, A extra, C4J extra.

Die Eosine eignen sich in der Baumwollfärberei für Garn und Stückware, wo keine besonderen Echtheitsansprüche gemacht werden. Man färbt entweder im Kochsalzbade oder auf Türkischrotbeize. Sie eignen sich ferner zum Färben von Wolle wegen ihrer brillanten Nuancen, der guten Schwefelechtheit und guter Waschechtheit zur Erzeugung lebhafter Rosa- und Rottöne; besonders auf Zephir- und Phantasiegarn. Man färbt unter Zusatz von 10% Glaubersalz und 5–10% Essigsäure oder mit 5% Alaun, 5% Weinstein und 5% Essigsäure lauwarm bis 80°. Diese Farbstoffe finden ferner Verwendung zum Färben von Jute, Cocosgarn, Stroh, Leder und besonders auch für Seide, zur Herstellung von Tinten, Lacken u. s. w. und zum Färben von Nahrungsmitteln und Toilettenpräparaten. Im Zeugdruck sind die Eosine durch die Lebhaftigkeit ihrer Nuancen ausgezeichnet und werden hauptsächlich im direkten Druck, aber auch im Ätzdruck auf Seide verwendet. *Ristenpart.*

Eosot (BERLINER KAPSELFABRIK J. LEHMANN) ist nach Angabe ein Gemisch von Kreosotestern der Valeriansäure. Indifferentes Öl vom Geruch nach Valeriansäureestern. Anwendung bei Tuberkulose und bei Magen- und Darmerkrankungen in Kapseln zu 0,2 *g*. *Dohrn.*

Ephedrin, l-1-Phenyl-2-methylamino-propanol-(1), $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NHCH_3) \cdot CH_3$, ist das Hauptalkaloid gewisser Ephedra-Arten. In Europa, im Mittelmeergebiet kommt Ephedra vulgaris in verschiedenen Abarten vor. Sie enthält Ephedrin und Pseudoephedrin. Als Rohstoff für die Ephedrinfabrikation kommt sie nicht in Frage, weil das Vorkommen zu spärlich ist. Die amerikanischen Ephedra-Arten enthalten kein Ephedrin. Dagegen ist die seit etwa 5000 Jahren benutzte chinesische Droge Mahuang ephedrinhaltig; sie ist der eigentliche Rohstoff für die Ephedrinfabrikation; indische Ephedra-Arten sind gleichfalls brauchbar, aber noch wenig im Handel. Man unterscheidet Mupen-Mahuang (von Ephedra equisetina) mit hohem Ephedringehalt, bis 2%, wenn im Herbst gesammelt, und Tsaopen-Mahuang (von E. sinica) mit gutem Ephedringehalt bis zu 1,3%. Tsaopen-Mahuang ist die Art, die vorwiegend exportiert wird. Beide Arten werden gesammelt auf dem T'ai-Hang-Shan-Gebirge in der chinesischen Provinz Chihli, am Rande der mongolischen Steppe und abwärts über Shanin hin (READ und LIU, Journ. Americ. Pharm. Assoc. **17**, 339 [1928]).

1885 wurden aus China exportiert: 966 Pikul (zu etwa 62 *kg*) von Nuschuang, 213 von Tientsin, 66 von Hankau, 31 von Ningpo, dagegen 1927 allein 622 000 lbs. nach den Vereinigten Staaten (Oil, Paint and Drug Reporter 1928).

In dieser großen Steigerung des Exportes drückt sich die Wertschätzung aus, die das Ephedrin in den letzten Jahren in der westlichen Medizin gefunden hat; der Jahresverbrauch dürfte 1928 nahe bei 10 000 *kg* gelegen haben.

Analyse der Droge (FENG und READ, Journ. Americ. Pharm. Assoc. **16**, 1034 [1927]). 100 *g* gepulverte Droge mischt man sorgfältig mit 10 cm^3 Wasser und 50 *g* Kaliumcarbonat. Das Gemisch läßt man 5^h^ stehen. Man perkoliert es dann mit Chloroform oder schüttelt es 4mal mit je 500 cm^3 Chloroform aus, wobei man den drei ersten Portionen Chloroform bzw. 20, 10 und 5 cm^3 *konz.* Ammoniakflüssigkeit beimischt. Die vereinigten Chloroformauszüge bringt man auf 20 cm^3, fügt 4 cm^3 Äther hinzu, und schüttelt mit hinreichend $n/_2$-Salzsäure und so viel Wasser aus, daß das Volum des gesamten salzsauren Auszuges 150 cm^3 beträgt. Man reinigt ihn, indem man ihn 3mal mit je 5 cm^3 eines Gemisches aus 1 Tl. Äther und 2 Tl. Chloroform wäscht. Dann löst man 50 *g* Kaliumcarbonat darin auf und extrahiert die Basen mit 75, 50, 50 und 25 cm^3 Chloroform. Die Chloroformauszüge werden filtriert, das Chloroform bei niedriger Temperatur verjagt, der Rückstand in 2 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und mit $n/_{10}$-HCl gegen Methylrot titriert; 1 cm^3 $n/_{10}$-HCl = 0,0165 *g* Ephedrin.

Gewinnung des Ephedrins. *a)* Aus der Droge.

Die Extraktion der Droge im großen erfolgt nach denselben Grundsätzen wie die Analyse, ersetzt aber das Kaliumcarbonat durch billige Alkalien, wie Ätzkalk oder Soda, und das Chloroform durch billigere Lösungsmittel, wie Benzol oder Toluol. Das Roh-Alkaloid wird gereinigt, indem man es als Chlorhydrat, weniger gut als Sulfat oder Oxalat aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert; Ephedrin ist in Form dieser Salze schwerer löslich als Pseudoephedrin und die sonstigen Begleitalkaloide. In Form der freien Base ist aber Ephedrin in Äther und besonders in Aceton leichter löslich als Pseudoephedrin; die Mutterlaugen werden daher so aufgearbeitet, daß abwechselnd Salze und freie Basen krystallisiert werden; in den letzten Mutterlaugen reichern sich die seltenen Nebenalkaloide an, die höhere oder niedrigere *N*-Methylierungsstufen des Ephedrins darstellen.

Das bei der Fabrikation nebenher gewonnene Pseudoephedrin hat keinen technischen Wert. Man lagert es in Ephedrin um, indem man das Chlorhydrat mit der 10fachen Menge 25%iger wässeriger Salzsäure 24^h lang erhitzt. Die Umlagerung ist nie vollständig, sondern führt über das Chlorid $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(NHCH_3) \cdot CH_3$ zu einem etwa hälftigen Gleichgewicht zwischen Ephedrin und Pseudoephedrin (EMDE, *Helv. chim. Acta* **12**, 377 [1929]), da nur das α-*C*-Atom (mit der Phenylgruppe) racemisiert wird.

Ephedrin ist genügend flüchtig mit Wasserdämpfen, um durch Wasserdampfdestillation unter Kohobierung (Rückführung des Destillates nach Abtrennung des Ephedrins) aus der Droge gewonnen werden zu können. Trotzdem man so die organischen Lösungsmittel vermeidet, scheint in der Technik diese Methode nicht benutzt zu werden.

b) Synthetisch. Die ersten Synthesen des Ephedrins von SPÄTH (*Monatsh. Chem.* **41**, 319 [1920] und *B.* **58**, 197 [1925]) werden in der Technik nicht benutzt. Einfacher ist die Synthese von MANSKE und JOHNSON (Meeting Am. Chem. Soc., Div. Org. Chem. 4 [Sept. 1928]) nach folgendem Schema:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot \underset{\underset{NCH_3}{\|}}{C} \cdot CH_3 + H_2O; \xrightarrow{2H_2} C_6H_5 \cdot \underset{\underset{OH}{|}}{CH} \cdot \underset{\underset{NH \cdot CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_3.$$

Sie wird so ausgeführt, daß eine alkoholische Lösung von Phenyl-methyl-diketon und Methylamin mit Wasserstoff unter Druck katalytisch reduziert wird. Über die technische Anwendung ist noch nichts bekannt. Dagegen stellt *Merck* seit 2 Jahren salzsaures rac. Ephedrin im großen Maßstabe unter dem Namen Ephetonin nach folgendem Verfahren her, das in den Grundzügen von EBERHARD (*Arch. Pharmaz.* **253**, 61 [1915] und **258**, 97 [1920]) ausgearbeitet worden ist: Phenyläthylketon (Propiophenon) (I) wird nach PAMPEL und CH. SCHMIDT (*B.* **22**, 3250 [1889]) zu Phenyl-bromäthylketon (II) bromiert, dieses mit Methylamin zu Methylaminopropiophenon (III) umgesetzt, und dieses katalytisch mit *Pd*, billiger mit *Ni*, und Wasserstoff zu rac. Ephedrin (Ephetonin) (IV) reduziert (*Merck*, *D. R. P.* 469 782 und *D. R. P.* 472 466).

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow \text{II. } C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3 \rightarrow \text{III. } C_6H_5 \cdot CO . CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_3 \rightarrow$$
$$\text{IV. } C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_3.$$

Ephetonin ist das salzsaure Salz der Trans-Form des optisch inaktiven Aminoalkohols IV (EMDE, *Helv. chim. Acta* **12**, 370 [1929]); es ist sterilisierbar und wird in Substanz, Tabletten, Salben und sonstigen Zubereitungen in den Handel gebracht. Auch die *I. G.* (Werk Höchst) fabriziert seit kurzem rac. Ephedrin und bringt es unter diesem Namen in den Handel. Sie setzt Brompropiophenon (II) mit Methyl-benzylamin, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, zu *N*-Methyl-*N*-benzylamino-propiophenon um und reduziert dieses tert. Aminoketon katalytisch mit Edelmetallkatalysatoren. Dabei wird nicht nur die Ketogruppe zur Alkoholgruppe reduziert, sondern auch die Benzylgruppe als Toluol abgespalten (*I. G.* [Höchst] *D. R. a. J.* 32562 IV/129).

Eigenschaften. Natürliches Ephedrin und Pseudoephedrin sind optisch aktive Formen des 1-Phenyl-2-methylamino-propanols-(1), nämlich des Aminoalkohols IV (s. oben); natürliches Ephedrin ist linksdrehend, natürliches Pseudoephedrin stärker rechtsdrehend. Konfiguration vgl. EMDE, *Helv. chim. Acta* **12**, 365 [1929].

Ephedrin, natürliche l-Form, $C_{10}H_{15}ON$, H_2O, *Schmelzp.* 39,5—40,5°, leichtlöslich in Alkohol und Äther, wenig löslich in Wasser. Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}ON$, *HCl*, *Schmelzp.* 216°, $[\alpha]^{20}_D = -35°$ für etwa 5%ige wässerige Lösung, löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Äther.

Racemform, $C_{10}H_{15}ON$, *Schmelzp.* 73—74°; Chlorhydrat (Ephetonin), $C_{10}H_{15}ON$, *HCl*, *Schmelzp.* 188,5—189,5°, optisch inaktiv.

Pseudoephedrin, natürliche d-Form, $C_{10}H_{15}ON$, *Schmelzp.* 118°, $[\alpha]^{22,5}_D = +52,9°$ für etwa 5%ige alkoholische Lösung, leichtlöslich in Äther, Alkohol, unlöslich in Wasser; Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}ON$, *HCl*, *Schmelzp.* 182° $[\alpha]^{20}_D = -62°$ für etwa 5%ige wässerige Lösung, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform unlöslich in Äther.

Racemform, $C_{10}H_{15}ON$, *Schmelzp.* 118°, für das Chlorhydrat 164°, optisch inaktiv, sonstige Eigenschaften wie die der natürlichen d-Form.

Einfache Reaktionen zur Unterscheidung von Ephedrin- und Pseudoephedrin sind nicht bekannt; ebensowenig gibt es charakteristische Reaktionen auf die Ephedrine.

Anwendung: Ephedrin und Ephetonin haben ähnliche Wirkungen wie Adrenalin (s. d.), sind aber widerstandsfähiger gegen Oxydation, anhaltender in der Wirkung, weniger giftig und können per os genommen werden. Das Anwendungsgebiet ist breit und umfaßt: Hypotonien, Asthma bronchiale, Heuschnupfen, Urticaria, Serumexanthem, QUINCKEsches Ödem sowie ferner: chronische Bronchitis und Emphysem, essentielle Dysmenorrhöe, Ekzem, Rhinitis vasomotoria, Röntgenkater, ADAMS-STOCKESsche Krankheit, Chokzustände bei Gelbfieber, Nervenschmerzen bei Lepra. Ephedrin und Ephetonin werden schließlich in der Augenheilkunde als Mydriaticum, bei Morphinentziehung zur Verhütung von Entziehungserscheinungen und zur Entgiftung von Scopolamin benutzt. *Herm. Emde.*

Epichlorhydrin s. Chlorhydrine (Bd. **III**, 319).

Epiglandol (CHEMISCHE WERKE GRENZACH i. B.) ist ein 20%iger Epiphysenextrakt, 1 cm^3 oder 1 Tablette entspricht 0,2 *g* frischer Drüse. Anwendungen bei sexuellen Reizerscheinungen. *Dohrn.*

Epinephrin und **Epirenan** sind identisch mit Suprarenin (s. d.). *Dohrn.*

Erbium s. u. Erden, seltene.

Erdalkalien s. Bariumverbindungen (Bd. **II**, 104), Calciumverbindungen (Bd. **III**, 37), Magnesiumverbindungen, Strontiumverbindungen.

Erdbeeräther s. Fruchtäther.

Erden. Hierzu zählen Aluminiumoxyd sowie die seltenen Erden (s. d.).

Erden, seltene, ist ein Sammelname für eine Reihe von basischen Oxyden, die sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nur wenig voneinander unterscheiden. Sie umfassen folgende Elemente:

Element		Element	
Scandium *Sc*	45,10	Gadolinium *Gd*	157,3
Yttrium *Y*	88,93	Terbium *Tb*	159,2
Lanthan *La*	138,90	Dysprosium *Dy*	162,5
Cerium *Ce*	140,2	Holmium *Ho*	163,5
Praseodym *Pr*	140,92	Erbium *Er*	167,7
Neodym *Nd*	144,27	Thulium *Tu*	169,4
Samarium *Sm*	150,4	Ytterbium *Yb*	173,5
Europium *Eu*	152,0	Cassiopeium *Cp*	175,0

Alle diese Elemente sind in ihren Verbindungen 3wertig; nur das Cer kann wohldefinierte und unter bestimmten Versuchsbedingungen beständige Salze bilden, in denen es 4wertig auftritt. Höhere Oxyde vom Typus RO_2 oder R_4O_7 sind sonst nur noch beim Praseodym und beim Terbium bekannt.

Geschichtliches: Die Entdeckungsgeschichte der seltenen Erden ist über 100 Jahre alt und bei dem komplizierten Charakter dieser Elemente noch lange nicht abgeschlossen, zumal es an exakten Trennungsmethoden bisher beinahe vollkommen fehlt.

Im Jahre 1794 entdeckte J. GADOLIN in dem später nach ihm benannten Mineral Gadolinit von Ytterby in Schweden eine neue Erde, die von EKEBERG den Namen Yttererde erhielt. Nur wenige Jahre später, im Jahre 1803, wiesen KLAPROTH und, unabhängig von ihm, BERZELIUS und HISINGER nach, daß in dem als Bastnäs-Schwerstein (bei Riddarhyttan in Westmanland in Schweden) bekannten Mineral ein neuer „Mineralkörper" vorhanden war, der von den Entdeckern „Cerium" genannt wurde.

Die Yttererde sowohl wie die Cererde waren keineswegs einheitliche Substanzen, sondern enthielten eine ganze Reihe von Edelerden, deren Trennung und Reindarstellung erst allmählich gelang. EKEBERG (1802) wies in der Yttererde Beryllium nach, und BERZELIUS stellte aus ihr im Jahre 1814 das reine Cer dar. Eine große Förderung erfuhr die Chemie der seltenen Erden durch die zahlreichen Arbeiten von MOSANDER, einem Schüler von BERZELIUS. Nachdem MOSANDER gefunden hatte, daß im Cerit zwei neue Elemente, das Lanthan und das Didym, die Cererde begleiten, zeigte er im Jahre 1843, daß auch die Yttererde komplexer Natur ist, daß sie nämlich aus dem farblosen Oxyd der Yttererde selbst, aus dem gelben Oxyd des Erbiums und dem rosagefärbten Oxyd des Terbiums besteht.

Dem weiteren Ausbau dieser grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiete der Ceriterden widmeten sich bis zum Jahre 1860 vor allem BUNSEN, MARIGNAC und RAMMELSBERG. In diesem Jahre legten KIRCHHOF und BUNSEN die Grundgesetze der Spektralanalyse fest und schufen damit ein überaus wichtiges Hilfsmittel für die Trennung und Reindarstellung der Edelerden. Während man früher den Fortschritt einer Trennungsmethode sowie den Reinheitsgrad einer Erde nur mit Hilfe einer mühsamen Äquivalentbestimmung feststellen konnte, hatte man in dem Studium der Absorptionsspektra ein ausgezeichnetes Mittel in der Hand, den Wert eines Trennungsverfahrens und die Zusammensetzung eines Erdgemisches sofort zu ermitteln. Die Absorptionsspektra gaben nur bezüglich der gefärbten Salze Aufschluß; erst als man später das Studium der Emissionsspektra aufnahm, zeigte es sich, daß auch die farblosen Erden äußerst charakteristische Spektra, besonders im ultravioletten Teil des Spektrums, geben.

Aus der alten Erbinerde MOSANDERS isolierte MARIGNAC 1878 das Ytterbium, NILSON 1879 das Scandium, das identisch ist mit dem von MENDELEJEFF auf Grund eines periodischen Systems im Jahre 1871 vorausgesagten Ekabor. CLEVE isolierte aus dem Rest der alten Erbinerde im Jahre 1879 das Neoerbium, das Holmium und das Thulium. Auf dem Gebiet der Ceriterden arbeiteten in dieser Zeit DELAFONTAINE und LECOQ DE BOISBAUDRAN; letzterer entdeckte 1879 das Samarium im sibirischen Samarskit.

Die bisherigen Trennungsmethoden beruhten auf der verschiedenen Basizität der einzelnen Erden; nur selten wurden Methoden angewendet, welche sich auf Löslichkeitsunterschiede der Salze gründeten. Erst AUER VON WELSBACH führte in die Chemie der seltenen Erden die fraktionierte Krystallisation leicht löslicher Doppelsalze ein und trennte das Didym mit Hilfe der Ammonium- und Natriumdoppelnitrate in das Neodym und Praseodym (*Monatsh. Chem.* **6**, 477 [1885]). Im nächsten Jahre entdeckte LECOQ DE BOISBAUDRAN das Dysprosium und erweiterte unsere Kenntnis über das von MARIGNAC im Jahre 1880 gefundene Gadolinium. An der Entdeckung und Gewinnung des Europiums sind verschiedene Forscher beteiligt; besser bekannt wurde es erst durch die Arbeiten von URBAIN und LACOMBE. Unabhängig voneinander isolierten im Jahre 1909 AUER VON WELSBACH und URBAIN aus dem alten Ytterbium zwei neue Elemente, die jener Aldebaranium und Cassiopeium, dieser Lutetium und Neoytterbium nannte.

Vorkommen. Infolge der großen Verwandtschaft der einzelnen Erden zueinander kommen die Edelerden nie vereinzelt vor, sondern alle Mineralien, welche überhaupt Erden führen, enthalten stets eine ganze Reihe der Erden in isomorpher Mischung. Nur das Scandium scheint eine Ausnahme von dieser Erfahrungstatsache zu machen. Interessant ist, daß Scandium in der Sonne und in gewissen Sternen häufig vorkommt (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, I, 1546).

Die seltenen Erden kommen stets in Erstarrungsgesteinen oder in den krystallinen Schiefern vor; vorzugsweise kommen Gneis und Granit (Pegmatit) in Betracht. Sekundär findet man die seltenen Erden auch in alluvialen Sanden (Monazitsand). Cerit- und Yttererden sind auf der Erde ziemlich verbreitet; jedoch sind die betreffenden Mineralien, die größere Mengen der Erden führen, nur an ganz bestimmten Orten zu finden. Als Hauptfundorte solcher Mineralien kommen Schweden (Bastnäs, Ytterby) und Norwegen (Arendal, Hitterö, Saterstalen), der Ural und der Bayrische Wald in Betracht. Die Hauptvorkommen der Sande sind in den Vereinigten Staaten Nord- und Südcarolina, Virginia, Colorado und Texas, in Südamerika Brasilien.

Nachstehend eine Übersicht der wichtigsten Mineralien:

A. Mineralien, die vorzugsweise Ceriterden enthalten.

1. Cerit, ein Silicat der Ceriterden mit 60–70% Ceriterden. Bastnäsgrube bei Ryddarhyttan in Schweden. Kommt im Gneis vor. *Spez. Gew.* 4,9—5. Nebenbestandteile: Eisen, Calcium, Yttererden. Aufschluß: Heiße Salzsäure.

2. Orthit, ein Calcium-Aluminium-Silicat der Ceriterden (15–30%). Orthit ist ein Gemengteil von Graniten, Syeniten und Dioriten. *Spez. Gew.* 3–4. Aufschluß: Heiße Salzsäure.

3. Monazit, ein Phosphat der Ceriterden, RPO_4, mit 60% Ceriterden, 3—4% Yttererden und, aufbereitet, 5% Thorerde. Sehr wichtig für die technische Darstellung des Thors und der seltenen Erden. Gelbe, monokline Körner. *Spez. Gew.* 5. Weit verbreitet in Sandschichten, die durch einen natürlichen Zersetzungs- und Schlämmungsprozeß von Tiefengesteinen entstanden sind. Aufschluß: 3–4fache Menge *konz.* Schwefelsäure.

4. Äschynit, Yttrocerit, Melanocerit und viele andere Mineralien, die wegen ihrer Seltenheit für technische Zwecke überhaupt nicht in Betracht kommen.

B. Mineralien, die vorzugsweise Yttererden enthalten.

1. Gadolinit, ein Silicat der Yttererden (40%) mit 5–15% Ceriterden. Eignet sich besonders zur Darstellung der Yttria, des Gadoliniums, der Terbinerden und des Ytterbiums. *Spez. Gew.* 4–4,5. Fundort Norwegen und Westaustralien. Aufschluß: Salzsäure.

2. Xenotim, ein Phosphat der Yttria mit 60–65% Yttererden; dient zur Darstellung der ungefärbten Yttererden. *Spez. Gew.* 4,5. Nebenbestandteile Uran und Thor. Aufschluß: Schwefelsäure.

3. Euxenit, ein Niobat (Tantalat) und Titanat der Erden. Fundort Südnorwegen in Pegmatitgängen. *Spez. Gew.* 4,6–5. Enthält 30% Yttererden, 3% Ceriterden, 25% Titansäure und 25—30% Niob- und Tantalsäure. Aufschluß: Natriumbisulfat.

4. Außerdem enthalten noch wesentliche Mengen Yttererden: Der Yttrialith (45%), der Fergusonit (30—40%), ein Niobat (Tantalat) der Yttererden, der Keilhauit (10%), ein Titanat der Yttria, der Samarskit (20%), ein Pyroniobat (Tantalat) der Yttererden und des Samariums, sowie der Yttrotantalit, der neben 18% Yttererden 45% Tantalsäure enthält.

Allgemeine Charakteristik. Nach den bisherigen Untersuchungen unterscheiden sich die einzelnen Glieder der Edelerden in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nur wenig voneinander. Die Löslichkeitswerte, z. B. der Sulfate, Oxalate in Wasser und Säuren sind insgesamt von der gleichen Größenordnung, auch die thermochemischen Daten sind, soweit sie, wie z. B. die Bildungswärmen der Oxyde, bekannt sind, nur wenig voneinander verschieden. Nichtsdestoweniger hat jedes Element seine scharf ausgeprägten, charakteristischen Eigenschaften, die nur zu oft durch das stets gemeinsame Auftreten verdeckt werden. Dies gilt bekanntlich auch für die 5wertigen Metallsäuren, die in reinem Zustande ganz andere Eigenschaften besitzen als im Gemisch.

Über Mischkrystalle, welche Verbindungen des *Ca*, *Br*, *Sr* und *Pb* mit jenen der seltenen Erden bilden, berichtet ZAMBONINI (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 2227). Die thermionischen Eigenschaften der Elemente der seltenen Erden beschreiben SCHUMACHER und HARRIS (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1656). Die Potentiale der seltenen Erden geben NEUMANN und RICHTER (*Ztschr. Elektrochem.* **31**, 287). Sie betragen für *Ce* 2,097; *La* 1,748, *Nd* 1,645, *Pr* 1,436, *Al* 0,845.

Die früher geäußerte Ansicht, daß in den einzelnen Mineralien die Edelerden in einem konstanten Mengenverhältnis auftreten, konnte nicht aufrecht erhalten werden. Die einzelnen Elemente können sich in den Mineralien offenbar vertreten; manche Mineralien sind Glieder einer isomorphen Mischungsreihe, die sich nur durch eine andere Zusammensetzung der Basen und des Säurerestes unterscheiden. Als Säurerest kommen neben der Kiesel- und Phosphorsäure die Titansäure sowie Niob- und Tantalsäure in Betracht. Nach ihrem Vorkommen im Erstarrungsgestein und in den krystallinen Schiefern, sowie nach ihrer Zusammensetzung sind die erdenführenden Mineralien krystallinisch erstarrte Schmelzen. Ihr gemeinsames Vorkommen ist in der gleichen Basizität ihrer Oxyde begründet, und diese läßt wieder auf eine gemeinsame Genesis schließen.

Gruppenteilung. Gewöhnlich ist in den Mineralien eine bestimmte Anzahl Erden Hauptgruppe, eine andere Nebenbestandteil. Der Cerit enthält z. B. große Mengen von Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym und Samarium und nur wenige der schwächer basischen Erden; der Gadolinit oder Ytterbit enthält dagegen etwa 50% sog. Yttererden und nur 5% Ceriterden. Dieses differenzierte Vorkommen, das sich nicht nur auf diese beiden Mineralien beschränkt, hat schon bei der Entdeckung der Erden zu der Unterscheidung von Ceriterden und Yttererden geführt.

Diese Gruppenteilung ist zwar von dem natürlichen Vorkommen der beiden Reihen abgeleitet worden, der innere Grund liegt jedoch darin, daß die chemischen Eigenschaften der Elemente der einzelnen Gruppen sehr ähnlich sind und — besonders die Basizitäts- und Löslichkeitswerte — bei manchen Salzen von denen der anderen Gruppen abweichen. Doch tritt auch hierin kein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden Gruppen auf; die Differenzen sind nur quantitativer Natur; insbesondere zeigt sich dies bei den entsprechenden Endgliedern der Reihen, die einen Übergang vermitteln. In der Gruppe der Yttererden hat man noch die Terbinerden, die Erbin- und Ytterbinerden zu unterscheiden, so daß wir zu folgender Systematik kommen:

Ceriterden: Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium.

Yttererden: 1. Terbinerden: Europium, Gadolinium, Terbium; 2. Erbinerden: Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium; 3. Ytterbinerden: Ytterbium, Cassiopeium; 4. Yttrium; 5. Scandium.

Basizität. Ihrem chemischen Charakter nach gehören die Erden zu den relativ starken Basen. Sie stehen den basischen Elementen der zweiten Gruppe, den alkalischen Erden, nahe, so daß sie bezüglich der Elektroaffinität den Platz zwischen diesen Elementen und dem Aluminium ausfüllen. Wie die alkalischen Erden bilden auch die Edelerden infolge ihrer starken Basizität selbst mit den Anionen schwacher Säuren, wie Kohlensäure, neutrale Salze. Ihre stärkste Base, das Lanthanoxyd, löscht sich mit Wasser unter erheblicher Wärmeentwicklung ab und nimmt aus der Luft Kohlensäure auf; das Sulfat dieser Erde geht nur nach tagelangem stärksten Glühen in das Oxyd über, eine Eigenschaft, die es mit dem Yttriumsulfat teilt und die den stark basischen Charakter dieser Erden deutlich zeigt.

Die Ähnlichkeit mit den alkalischen Erden zeigt sich auch darin, daß die Oxalate in Wasser und Säuren schwer löslich sind und daß auch die Carbide der Erden mit Wasser vorzugsweise Acetylen und dessen Homologe entwickeln und nicht Methan wie Aluminiumcarbid. Nach BRAUNER bilden die Erden bezüglich ihrer relativen Basizität, gemessen an der Hydrolysierungsgeschwindigkeit ihrer Sulfate, keine kontinuierliche Reihe, sondern zwei parallele Gruppen

$$+ La,\ Ce,\ Pr,\ Nd,\ Sm.$$
$$+ Y \ldots\ldots Gd,\ Tb,\ Er,\ Yb,\ Sc.$$

An das Scandium schließen sich dann die schwächeren Basen, das Thor, das 4wertige Cer und das Zirkon. BRINTON und JAMES (*Chem. Ztrlbl.* **1922**, I, 851) stellen auf Grund der Hydrolysengeschwindigkeit der Carbonate folgende Basizitätsreihe auf: *La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Tu, Yb.*

Aus den Leitfähigkeitswerten der Chloride, aus der Tatsache, daß die Sulfate bei 25° in verdünnter wässeriger Lösung nur wenig hydrolytisch gespalten sind und daß sie sich erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur völlig zersetzen, sowie aus der hohen Bildungswärme der Oxyde geht zweifellos hervor, daß die seltenen Erden in der Gruppe der 3wertigen Metalle die stärksten Basenbildner sind.

Wertigkeit. Obwohl das rein chemische Verhalten der Erden die Annahme von 2wertigen Elementen rechtfertigen würde, gehören die seltenen Erden unzweifelhaft zu den 3wertigen Grundstoffen. Die von HILLEBRAND bestimmten Atomwärmen der Metalle der Ceriterden, die Molekulargewichtsbestimmungen der Chloride, die Leitfähigkeitswerte der Chloride in wässeriger Lösung sprechen unbedingt für die Annahme 3wertiger Elemente.

Stellung im periodischen System. Im periodischen System bilden die Erden, ebenso wie Eisen, Kobalt und Nickel und die Platinmetalle, eine Gruppe für sich, u. zw. zwischen dem Barium (137) und dem Tantal (182).

Löslichkeit. Bezüglich der Löslichkeit der Salze in Wasser und Säuren gilt ganz allgemein, daß die Oxalate, Fluoride, Carbonate, Phosphate und Chromate schwer löslich in Wasser sind; die genauen Zahlen sind bei den einzelnen Salzen angegeben. Infolge der Neigung der Erden, sich gegenseitig isomorph zu vertreten,

ändern sich jedoch die Löslichkeitswerte ganz erheblich, wenn ein Gemisch von Erden zum Ausfallen oder Auskrystallisieren gebracht wird. Die Fällungs- und Krystallisationsmethoden führen daher nur nach häufigerer Wiederholung zum Ziel. Während die Erden, besonders die stärker basischen Ceriterden, zur Komplexbildung nicht geneigt sind, sind sie, u. zw. vorzugsweise die Ceriterden, in hohem Maße befähigt, Doppelsalze zu bilden, die ausgezeichnet krystallisieren und infolge ihrer differenzierten Löslichkeit bei der Trennung und Reindarstellung Verwendung finden.

Darstellung der seltenen Erden.

Ausgangsmaterial. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Ceriterden kommt vorzugsweise der Monazitsand in Betracht. Er enthält im aufbereiteten Zustande neben 5% Thorerde etwa 60% Ceriterden und 3–4% Yttererden. Da in Deutschland alljährlich etwa 3000 *t* Monazitsand verarbeitet werden und die dabei als Nebenprodukt gewonnenen Erden in der Technik noch keine hinreichende Verwendung finden, sind Ceriterden massenhaft und verhältnismäßig billig zu haben. Will man, z. B. für wissenschaftliche Zwecke, Erbinerden verarbeiten, so geht man am besten vom Euxenit oder vom Xenotim aus. Für farblose Yttererden kommen neben den Endlaugen der Ceriterdendarstellung aus den Monazitsandabfällen mit Hilfe der Magnesiumdoppelnitrate Gadolinit, Samarskit und Yttrotitanit in Betracht. Samarskit kann mit gutem Erfolg auch auf Samarium, Wolframit auf Scandium verarbeitet werden. Es empfiehlt sich, die Roherden aus den Mineralien stets selbst herzustellen und sie nicht bei Fabriken zu kaufen, da der Preis für solche Rohprodukte, so z. B. für technisches Lanthan-, für Yttrium- und Erbiumsulfat in keinem Verhältnis zu dem tatsächlichen Wert steht, zumal die Gewinnung der Rohprodukte sehr einfach ist.

Aufschluß. Das ausgewählte Mineral wird fein gepulvert und mit etwas Wasser zu einem dicken Brei angerührt. Den Aufschluß nimmt man am besten mit der 5–6fachen Menge *konz.* Schwefelsäure vor. In der Technik benutzt man zum Abrauchen gußeiserne Schalen; zur Analyse im Laboratorium gebraucht man besser Platingefäße. Man nimmt 5–10 *g* Mineral und erhitzt unter häufigem Rühren 12^h auf etwa 300°. Die Schwefelsäure darf nicht ganz abgeraucht werden, damit keine wasserfreien, sondern saure Sulfate entstehen können. Nach dem Erkalten trägt man die Masse allmählich in kaltes Wasser ein und schüttelt sofort gut um, damit die Sulfate durch Hydratation nicht zusammenbacken.

Hat man Titanate, Niobate und Tantalate zu verarbeiten, so kann der Aufschluß auch durch Schmelzen mit der 7fachen Menge Natriumbisulfat (wasserfrei) bewirkt werden, wobei man von Zeit zu Zeit einige Tropfen *konz.* Schwefelsäure hinzufügt. Handelt es sich um Silicate, so scheidet man nach dem Aufschluß die Kieselsäure durch wiederholtes Eindampfen unlöslich ab. Auch die eben erwähnten Erdsäuren müssen aus der Lösung der Erden entfernt werden. Der größte Teil des Niobs und Tantals scheidet sich schon, entsprechend der geringen Basizität der 5wertigen Erdsäuren, in der Kälte unlöslich ab, der Rest wird zusammen mit dem Titan durch längeres Kochen am Rückflußkühler ($5-6^h$) abgeschieden. Ist nach dem Abfiltrieren der Säuren noch etwas Titan in Lösung, was durch die Wasserstoffsuperoxydreaktion – Gelbfärbung – leicht nachgewiesen werden kann, so gibt man tropfenweise verdünntes Ammoniak hinzu, jedoch nur so viel, daß die Lösung noch deutlich sauer reagiert, und kocht weiter.

Nach Abscheidung der Metallsäuren leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung, um das vorhandene Blei zu fällen, wobei sich zugleich der letzte Rest des Titans abscheidet. Sind viel Magnesium, Calcium und Alkalien in der Lösung, so fällt man die Erden zunächst mit Ammoniak unter Zusatz von Chlorammon aus. Die gewaschenen Hydroxyde löst man in wenig Salzsäure und fällt nun die Erden mit Oxalsäure bei 60–70°, nachdem man vorher das Eisen oxydiert hat.

Die Lösung soll ungefähr $^n/_2$ bezüglich der Salzsäure sein. Konzentriertere Säuren wirken merklich lösend auf die Oxalate, besonders der Ceriterden, ein. Ganz falsche Resultate würde man bekommen, wenn man die Fällung aus einer etwa 6fach normalen Schwefelsäure vornehmen wollte. Eine solche Säure wandelt nach F. WIRTH (*Ztschr. anorgan. Chem.* **58**, 210 [1908]; **76**, 174 [1912]) die Erdoxalate in die Sulfate um, die beim Auswaschen in Lösung gehen würden. Da überschüssige Oxalsäure die Löslichkeit der Oxalate in Säuren ganz erheblich herabdrückt, ist ein großer Überschuß an Oxalsäure absolut notwendig, um die Fällung vollkommen zu gestalten.

Bei Gegenwart von Phosphorsäure ist die Fällung der Erden mit Oxalsäure nicht ganz quantitativ, da die Fällung aus einer stärker sauren Lösung vorgenommen werden muß. Die Phosphate der Erden sind nämlich in verdünnten Säuren ebenfalls unlöslich und würden daher ausfallen, wenn man die Acidität der Lösung durch Ammoniak oder Magnesia verringern würde. Auch ist der Oxalatniederschlag der Erden immer mit Phosphaten verunreinigt, so daß man die Fällung wiederholen muß.

Ist viel Uranylsalz in Lösung, so arbeitet man zweckmäßig mit einem großen Überschuß von Ammonoxalat, da sich sonst die Erdoxalate unter Bildung von Salzen komplexer Uranyloxalsäuren lösen würden. Ferner ist noch zu bemerken, daß sich mit den Erden auch das gesamte Thor abscheidet, während Titan und Zirkon in Lösung bleiben. CANNERI und FERNANDES (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 133) empfehlen, vor der Oxalatfällung Salicylsäure zur Lösung zu geben. Infolge Komplexbildung wird Uran durch Oxalate nicht gefällt, im Gegensatz zu den Salzen der seltenen Erden.

Es ist auch vorgeschlagen worden, die gesamten Erden als Sulfate aus der schwefelsauren Lösung abzuscheiden. Die wasserfreien Sulfate bilden nämlich bei 0^0 stark übersättigte wässerige Lösungen, aus denen beim Erwärmen Sulfathydrate auskrystallisieren. Da die Sulfate der Yttererden in Wasser ziemlich löslich sind, kann die Sulfatmethode als Abscheidungsmittel der Gesamterden nicht empfohlen werden, zumal sich Sulfate weit schwieriger in die Oxyde überführen lassen als die Oxalate.

Hat man unter Berücksichtigung obiger Gesichtspunkte sämtliche Erden als Oxalate abgeschieden, so müssen diese zunächst in lösliche Verbindungen übergeführt werden. Kocht man die Oxalate unter Zusatz von etwas Manganonitrat mit *konz.* Salpetersäure, so werden sie in Nitrate verwandelt. Ferner kann man die Oxalate durch längeres Kochen mit Kalilauge in die säurelöslichen Hydroxyde überführen. Am bequemsten ist es jedoch, die Oxalate durch Glühen in die Oxyde zu verwandeln. Das Verhalten und die Farbe der Oxyde gibt über die Zusammensetzung des Gemisches einigen Aufschluß. Enthält nämlich das Gemisch mehr als 50% CeO_2, so ist es in Salzsäure oder Salpetersäure nicht mehr klar löslich. In diesem Fall kocht man es mit Säure und 10%igem Wasserstoffsuperoxyd. Führt auch — besonders bei Anwesenheit von Thorerde — dieses Mittel zu keiner klaren Lösung und kann das Unlösliche kein Titandioxyd, keine Tantal- und Niobsäure sein, so müssen die Oxyde durch Abrauchen mit *konz.* Schwefelsäure aufgeschlossen werden. Bei Gegenwart von Cer ist die *konz.* Lösung infolge Bildung von Cerisalz dunkelrot gefärbt; beim Verdünnen mit Wasser tritt Entfärbung durch Reduktion ein.

Das Erdgemisch zeigt bei Anwesenheit von Praseodym und Cer eine zimtbraune Färbung; ceriterdenfreie Gemische sind meistens durch Terbium gelb gefärbt. Enthält das Gemenge viel Erbinerden, so zeigen die Oxyde eine rötlichgelbe Färbung.

Gruppentrennung. Die Weiterverarbeitung der Lösung hängt nun ganz von der Zusammensetzung des Gemisches ab. Ist diese unbekannt und gibt die weiter unten zu besprechende spektralanalytische Prüfung sowie die Bestimmung

des Äquivalentgewichts auch keinen sicheren Aufschluß, so zerlegt man das Gemisch in die Hauptgruppen. Dies bewirkt man:

1. Durch die verschiedene Löslichkeit der Alkalidoppelsulfate in einer Natriumsulfatlösung. Man kann dadurch die Erden in 3 Gruppen trennen:

a) Erden, die sehr schwer lösliche Doppelsulfate bilden: Ceriterden, Scandium;
b) Erden, die Doppelsulfate von mittlerer Löslichkeit bilden: die Terbinerden;
c) Erden, die leicht lösliche Doppelsulfate bilden: die Ytterbin- und Erbinerden sowie Yttrium.

Zur Ausführung der Trennung gibt man bei 35° zu einer 10%igen Nitratlösung unter starkem Rühren gepulvertes Natriumsulfat und läßt ein paar Tage stehen, wobei sich die Sulfate als krystallinische Krusten abscheiden. Gutes Durchrühren befördert die Trennung; die gelbe Neodymbande darf nach der Trennung nicht mehr in der Lösung zu sehen sein. Nach dem Abfiltrieren der Doppelsulfate kann man durch allmähliches Eindampfen der Lösung eine Zerlegung der Yttererden in mehrere Untergruppen erzielen. Die Methode eignet sich vor allem zu einer nahezu restlosen Befreiung der Yttererden von den Ceriterden. Diese selbst fallen, stark mit Terbinerden vermischt, aus. Speziell wird das Verfahren zur Trennung des Samariums vom Gadolinium angewendet. Die Doppelsulfate wandelt man durch Kochen mit Kalilauge in Hydroxyde um.

2. Mittels der Carbonate nach DROSSBACH (*B.* **33**, 3506 [1901]). Der Autor empfiehlt, bei großem Überschuß der Ceriterden (Monazitsanderden) die Rohtrennung mit Hilfe der Carbonate auszuführen. Die Ceriterdencarbonate sind ebenso wie die der Yttererden in 50%iger Kaliumcarbonatlösung leicht löslich; auch die Erdoxalate werden dadurch leicht gelöst. Gießt man diese Lösung in viel Wasser, so fallen die Ceriterdencarbonate aus, die Yttererden bleiben in Lösung.

3. Mittels der Äthylsulfate. Auch die fraktionierte Krystallisation der Äthylsulfate eignet sich nach URBAIN (*Chem. Ztrbl.* **1900**, I, 516) sehr gut zur Rohtrennung der Erden. Am schwersten löslich sind die Ceriterden, dann folgen die Terbin-, Erbin- und Ytterbinerden. Die Methode eignet sich besonders gut zur Trennung der eigentlichen Yttererden, nachdem diese durch die Kaliumsulfatfällung von den Ceriterden befreit wurden. Man stellt die Äthylsulfate durch doppelte Umsetzung von Bariumäthylsulfat mit den Sulfaten dar.

4. Mittels Basen. Die Anwendung basischer Methoden gestattet ebenfalls eine Gruppentrennung. Man wendet zur Fällung der Erden Ammoniak, Natronlauge oder Magnesia an, worauf die Erden nach Maßgabe ihrer Basizität ausfallen. Auch das Oxydverfahren, das von AUER VON WELSBACH ausgearbeitet wurde, kann zur Gruppentrennung verwendet werden.

5. Durch die Magnesiumdoppelnitrate. Nimmt man die Trennung der Erden mit Hilfe der fraktionierten Krystallisation der Magnesiumdoppelnitrate vor, so braucht eine Gruppentrennung nicht ausgeführt zu werden, da in diesem Fall sämtliche Yttererden in den Endlaugen, die nicht mehr krystallisierbar sind, zurückbleiben. Nur wenn das Ausgangsmaterial beträchtliche Mengen von Yttererden enthält und die Fraktionierung der Ceriterden mit Hilfe einer basischen Methode vorgenommen werden soll, ist die vorherige Abtrennung der Yttererden unbedingt notwendig, da besonders Terbium und Yttrium störend wirken und sich in die einzelnen Fraktionen einschieben.

6. KENDALL (*Chem. Ztrbl.* **1925**, II, 2011; **1927**, I, 923) schlägt zur Trennung der seltenen Erden die Ionenwanderungsmethode vor.

Trennungsmethoden der einzelnen Erden. Die Verfahren, welche für die Reindarstellung der einzelnen Erden in Betracht kommen, führen erst bei wiederholter Anwendung zum Ziel. Auch müssen gewöhnlich mehrere Methoden kombiniert werden, um spektralreine Salze zu gewinnen. Zur Trennung benutzt man entweder die verschiedene Löslichkeit gut krystallisierender Salze und Doppelsalze oder die verschiedene Basizität der Oxyde.

Auf letzterer Methode beruhen alle Verfahren, die Erden mit Hilfe von verdünntem Ammoniak, Lauge oder Magnesia in einer Reihe von Fraktionen zu zerlegen. Ganz allgemein fällt die schwächere Base zuerst aus, wenn man zu einer neutralen Lösung eine zur Fällung aller Erden unzureichende Menge Ammoniak gibt, da das Ionenprodukt des Hydroxyds einer schwächeren Base naturgemäß viel kleiner sein muß als das Ionenprodukt einer starken Base. Beruht doch die Stärke einer Base auf der Anwesenheit möglichst vieler *OH*-Ionen in der Lösung. Auf dem gleichen Prinzip beruht die fraktionierte Zersetzung der Nitrate. Die Salze schwächerer Basen zersetzen sich bei tieferen Temperaturen als die stärkerer Basen. Während man bei der Scheidung der Ceriterden den Krystallisationsmethoden entschieden den Vorzug gibt, benutzt man bei der Trennung der Yttererden basische Methoden, da die sirupösen Lösungen der Yttererden nur schlecht krystallisieren.

Infolge der Fähigkeit des Cers, leicht in den 4wertigen Zustand überzugehen, nimmt dieses Element bei der Trennung eine Sonderstellung ein. Die Reindarstellung des Cers soll daher auch gesondert besprochen werden.

Trennung und Reindarstellung der Ceriterden.

I. Certrennungsmethoden.

1. Chlormethode von MOSANDER, modifiziert von HAUSER und WIRTH (*Ztschr. analyt. Chem.* **48**, 679 [1909]).

Man fällt die Erden (60 *g*) mit Ammoniak, entfernt durch Kochen den Ammoniaküberschuß, gibt 40 cm^3 3%iges Wasserstoffsuperoxyd zur Lösung und leitet $^1/_2-^3/_4$ h Chlor durch die Suspension der Hydroxyde und Peroxyde. Die 3wertigen Erden, insbesondere Lanthan und Neodym, gehen in Lösung, Cer bleibt als braunes Peroxyd zurück. Die Methode ist besonders geeignet zur Darstellung völlig cerfreier Erden; will man auch reines Cer erhalten, so muß die Trennung wiederholt werden.

2. Mittels Ceriammoniumnitrats.

AUER VON WELSBACH (*Monatsh. Chem.* 5, 508) gibt zur stark salpetersauren Lösung der Oxyde 100 *g* Ammoniumnitrat und dampft so lange ein, bis sich die roten Krystalle des in Salpetersäure schwer löslichen Ceriammoniumnitrats auszuscheiden beginnen. Nach dem Erkalten werden die erhaltenen Krystalle aus starker Salpetersäure umkrystallisiert. Nach dieser Methode gelingt es jedoch nicht, sämtliches Cer aus der Lösung zu entfernen.

3. Kaliumpermanganatmethode.

Besser gelingt dies mit der Kaliumpermanganatmethode, die besonders von MUTHMANN (*B.* **31**, 1718; *A.* **331**, 1) und DROSSBACH (*B.* **29**, 2452 und *D. R. P.* 143 106, *Chem. Ztrlbl.* **1903**, II, 270) gut ausgearbeitet wurde. Man neutralisiert die Lösung, gibt Zinkoxyd, Natronlauge oder Soda hinzu und dann in der Kälte so viel Kaliumpermanganat, bis die Lösung dauernd rot gefärbt ist. Nach der Gleichung

$$3\,Ce_2O_3 + 2\,KMnO_4 + H_2O = 6\,CeO_2 + 2\,KOH + 2\,MnO_2$$

wird das Cer durch die hinzugefügte Base quantitativ gefällt. Will man das Cer in reiner Form abscheiden, so muß man die anwesende Menge des Cers vorher nach V. KNORRE ermitteln und den Alkalizusatz darnach bemessen. MEYER und SCHWEITZER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **54**, 105 [1907]) lassen die neutrale Ceriterdenlösung bei 70° zu einer $^n/_{10}$-Kaliumpermanganatlösung fließen, in der Magnesiumoxyd suspendiert ist. Das Filtrat ist dann frei von Cer, der Niederschlag wird mit *konz.* Salzsäure in Lösung gebracht und daraus das Cer als Oxalat gefällt.

Für die technische Durchführung[1] dieser Methode und insbesondere für die Herstellung von Cernitrat benutzt man zweckmäßig nachstehende Verfahren.

Cernitrat, Ceronitrat, $Ce_2(NO_3)_6 + 12\,H_2O$. Bei der Verarbeitung des Monazitsandes auf Thoriumnitrat (s. d.) können 2 Nebenprodukte erhalten werden, die als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Cernitrat dienen. Es sind dies die sog. Cerdoppelcarbonate und die Ceritsulfate. Beide enthalten außer dem Cer große Mengen von Didym und Lanthan, von denen das Cer getrennt werden muß. Die Arbeit wird am besten in Steinzeugtöpfen von etwa 400 *l* Inhalt vorgenommen. Dampf wird durch ein Glasrohr zugeführt, und die Krystallisation geschieht in Porzellanschalen; es wird also jedes Metall vermieden. Von feuchten Cerdoppelcarbonaten kann man etwa 75 *kg* in Arbeit nehmen. Man löst sie in roher Salpetersäure ohne Säureüberschuß auf. Von einem geringen Bodensatz (Thoriumphosphat) filtriert oder zieht man die Lösung klar ab. Dann gibt man noch etwas Wasser hinzu und erhitzt durch Dampf auf etwa 80°. Unter fortgesetztem Rühren werden zur Oxydation des Cers ungefähr 10 *kg* Kaliumpermanganat allmählich eingetragen, worauf dann das Gefäß mit Wasser gefüllt wird. Das Gemisch von Ceroxyd und Braunstein setzt sich ab. Die überstehende Didym- und Lanthannitratlauge kann man zur Herstellung von Didym- und Lanthannitrat verwenden.

Man entfernt alle löslichen Salze durch mehrfaches Dekantieren mit Wasser, gibt zum Niederschlag Salpetersäure und zur Reduktion reichlich wässerige schweflige Säure, worauf Cerdioxyd und Mangansuperoxyd in Lösung gehen. Aus diesem Gemisch wird das Cer in stark salzsaurer Lösung durch Oxalsäure gefällt. Das Oxalat wird durch Dekantieren gut ausgewaschen. Nach dem Abziehen des letzten Waschwassers fügt man unter Rühren eine kalt gesättigte Sodalösung zu, die man mit destilliertem Wasser bereitet hat, und führt so bei gewöhnlicher Temperatur die Oxalate in Carbonate über. Man wäscht mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Der Niederschlag wird hierauf in Salpetersäure möglichst neutral gelöst, und durch Eintragen von reinem kohlensauren Ammoniak wird das Cer erneut gefällt. Man arbeitet bei gewöhnlicher Temperatur in *konz.* Lösung und vermeidet während der Zugabe von Ammoniumcarbonat jegliches Rühren, damit sich ein dichter, leicht auswaschbarer Niederschlag bildet. Dann wird der Niederschlag wiederum völlig mit destilliertem Wasser ausgewaschen, auf eine Tonnutsche gebracht, etwas gedeckt und abgesaugt. Die vom Filter kommenden reinen Carbonate werden mit reiner Salpetersäure gelöst, die man in geringem Überschuß zugibt. Etwa vorhandene Schwermetalle werden nötigenfalls mit Schwefelwasserstoff entfernt. Die klar filtrierte Lauge wird in Porzellanschalen bis zu einer Stärke von etwa 60° *Bé* gedampft und zur Krystallisation gestellt. Aus der angegebenen Rohstoffmenge gewinnt man etwa 10 *kg* Cernitrat.

Von Ceritsulfaten (s. Thoriumnitrat) kann man 50 *kg*, entsprechend 10–11 *kg* CeO_2, in Arbeit nehmen. Man setzt sie unter Zuführung von Dampf mit Natronlauge in möglichst *konz.* Lösung um, wäscht die entstandenen Hydroxyde im Steinzeugtopf durch Dekantieren aus, bringt sie auf ein Tonfilter und deckt mit Wasser. Die Hydroxyde werden in Salzsäure gelöst, und die deutlich gegen Kongo sauer reagierende Lösung wird auf 10° *Bé* gestellt. Unter Erhitzen der Lösung auf 80° wird Kaliumpermanganat eingetragen, wobei man unter starkem Rühren eine kalt gesättigte Sodalösung ein-

[1] Bearbeitet von TH. GEUTHER.

fließen läßt, derart, daß auch an der Einlaufstelle keine lokale Neutralisation eintritt, wodurch Didym und Lanthan mitgerissen werden könnten. Die Reaktion muß also ständig kongosauer bleiben. Die Zugabe der Sodalösung, welche die bei der Hydrolyse des Cerichlorids frei werdende Säure neutralisieren soll, geschieht im Interesse der Ausbeute: $CeCl_4 + 2\,H_2O = CeO_2 + 4\,HCl$. Nach vollendeter Oxydation wird das Gemenge von Cerioxyd und Mangansuperoxyd, wie oben beschrieben, weiter behandelt. Bei sorgfältiger Ausführung dieses Verfahrens ist das krystallisierte Cernitrat völlig didymfrei und für die Glühstrumpffabrikation geeignet.

4. Durch Hydrolyse der Cerisalze.

Außer den vorstehenden Methoden kommen noch solche in Betracht, die auf der Hydrolysierbarkeit der Cerisalze beruhen. HERRMANN und BUNSEN (Ges. Abh. **3**, 378) zersetzen das Cerisulfat, BRAUNER (*Monatsh. Chem.* **3**, 486; **6**, 785) das Cerinitrat. Diese an sich einfachen und billigen Verfahren müssen wiederholt werden, wenn man reine Cersalze erhalten will.

5. Nach dem *Ö. P.* 102 942 der AUERGESELLSCHAFT (*Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 3570) trennt man *Cer* vom *La, Pr, Nd, Fe* durch elektrolytische Oxydation übersättigter Cersalzlösungen. Nach Einbringen der erhaltenen Lösungen in Wasser scheidet sich das basische Cersalz rein ab.

6. IMRE (*Ztschr. anorgan. Chem.* **164**, 214) reinigt das Cer durch Digerieren mit Salpetersäure (10,5 *n*). Das Cerinitrat wird mit Alkohol unter Wasserkühlung ausgeschüttelt, die Verunreinigungen bleiben in dem wässerigen Anteil zurück.

7. Nach NECKERS und KREMERS (*Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 3044) werden aus einem Roherdengemisch *Ce, Th* und *Zr* dadurch in einer Operation abgetrennt, daß man die salpetersaure Lösung (5% freie Säure) mit einem geringen Überschuß an Natriumphosphatlösung fällt.

II. Basische Methoden zur Trennung der Ceriterden.

Von den basischen Methoden kommt das Oxyd- und das Ammoniakverfahren in Betracht.

1. Das Oxydverfahren wurde von AUER VON WELSBACH (*Monatsh. Chem.* **4**, 630; **5**, 508; s. auch SCHOTTLÄNDER, *B.* **25**, 378) auf die Trennung des Lanthans vom Didym angewendet. Auch kann man es zur Gruppenscheidung der Ceriterden und Yttererden gebrauchen. Die Methode beruht darauf, daß die positivere Erde, in Form von Oxyd zur Nitratlösung der negativeren Erde gebracht, diese aus der Lösung ausfällt und selbst in Lösung geht. Die schwächeren Basen fallen als basische Salze aus, u. zw. ist die Zusammensetzung der Salze, also das Verhältnis von Base zu Säure, von der Basizität der ausfallenden Erden und von der Menge der zugesetzten Oxyde abhängig. Da mit diesem Verhältnis auch die Löslichkeit variiert — je basischer das Salz ist, umso unlöslicher ist es — kann man leicht die Fraktionen nach ihrer relativen Basizität differenzieren und auf diese Weise die schwächeren Basen in den unlöslichen Teilen anreichern.

Zur Trennung des Lanthans vom Didym werden 100 *g* Oxyde scharf geglüht, um die Kohlensäure völlig zu entfernen. Man verreibt sie sofort mit 100 cm^3 Wasser zu einem Brei und trägt sie langsam in 800 cm^3 einer Nitratlösung (12,5% Oxyd), die frei von Ammoniumsalzen und freier Salpetersäure sein muß, ein. Man rührt gut um, worauf nach kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung Reaktion eintritt. Nun erhitzt man unter beständigem Umrühren 1^h auf dem Wasserbad, verdünnt auf 1,5 *l* und läßt die Masse ruhig absitzen. Nach vollständiger Klärung hebert man die überstehende Flüssigkeit ab und behandelt den Rückstand mit 800 cm^3 Wasser. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst; beide Lösungen werden dann nach dem gleichen Prinzip weiter fraktioniert, indem man immer die Hälfte der Lösung über die Oxalate in die Oxyde verwandelt und mit diesen Oxyden den anderen Teil der Lösung behandelt. Das Lanthan reichert sich als stärkste Base in den Mutterlaugen an.

2. Die Trennung der Ceriterden durch fraktionierte Fällung mit Ammoniak haben PRANDTL und seine Mitarbeiter (RAUCHENBERGER, LÖSCH) (*B.* **53**, 843; *Ztschr. anorgan. Chem.* **120**, 120; **122**, 159, 311; **129**, 176) dadurch verbessert, daß sie bei ziemlich hoher Ammonnitratkonzentration und bei Gegenwart von NH_3-bindenden neutralen Metallsalzen (Zink- und Cadmiumnitrat) arbeiten. Besonders wirksam (für die Cerabtrennung) sind gewisse Metallsalzammoniakate, wie z. B. das Trinitratotriamminkobalt.

III. Krystallisationsmethoden.

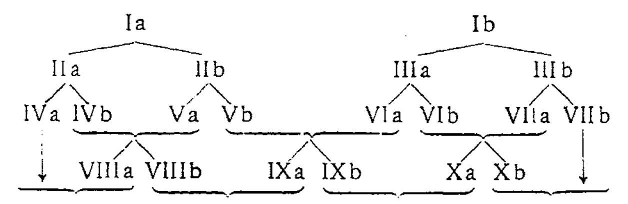
1. Viel wichtiger in der Gruppe der Ceriterden sind die Krystallisationsmethoden. Schon MENDELEJEFF (*A.* **168**, 45; *B.* **1873**, 558) hatte auf die fraktionierte Krystallisation der Ammonium- und Natriumdoppelnitrate als auf eine vorzügliche Trennungsmethode auf dem Gebiet der seltenen Erden hingedeutet; AUER VON WELSBACH

(*Monatsh. Chem.* **6**, 477) hat das Verfahren zuerst praktisch erprobt und mit seiner Hilfe das Didym in seine beiden Komponenten, das Neodym und Praseodym, gespalten. Am schwersten löslich sind die Ammoniumdoppelnitrate des Lanthans, $La(NO_3)_3 \cdot 2\,NH_4NO_3 \cdot 4\,H_2O$, dann folgen Cer, Praseodym, Neodym und Samarium; in der Lösung bleiben die Yttererden. Die Methode eignet sich besonders zur Trennung des Praseodyms vom Lanthan. Nach einer Beobachtung von SCHEELE (*Ztschr. anorgan. Chem.* **17**, 318) setzt man in diesem Falle der Lösung Cero-ammoniumnitrat zu und krystallisiert aus salpetersaurer Lösung weiter. Dann krystallisiert das Lanthansalz praseodymfrei mit einem Teil des Cerdoppelsalzes aus der Lösung aus; Praseodym und Neodym bleiben in Lösung. Krystallisiert später nach der Entfernung des Lanthans das Praseodym aus der Lösung, so ist es nur mehr mit dem Cersalz vergesellschaftet, das leicht abgetrennt werden kann. ROLLA und FERNANDES (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 410; **1928**, I, 21) nehmen die Krystallisation der Ammonium-doppelnitrate in Gegenwart von Thalliumnitrat vor. Es bilden sich NH_4-Tl-Doppel-nitrate der seltenen Erden, deren Löslichkeitsunterschiede sehr erheblich sind.

2. FERNANDES (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 133; II, 221) trennt die Ceriterden, indem er zur Sulfatlösung der seltenen Erden Thallosulfat gibt und die Mischung durch Eindampfen zur Krystallisation bringt. Die erste Fraktion enthält nahezu reines Cer; die mittleren Fraktionen enthalten Cer und Didym; die letzte Fraktion enthält nahezu reines Lanthan.

3. Am schnellsten gelangt man zu einer Trennung der Ceriterden, wenn man nach DEMARÇAY (*Compt. rend. Acad. Sciences* **130**, 1019, 1185) die Magnesium-doppelnitrate, $2\,R(NO_3)_3 \cdot 3\,Mg(NO_3)_2 \cdot 24\,H_2O$, anwendet. DROSSBACH (*B.* **35**, 2826) modifizierte die Methode, indem er die Trennung nicht in salpetersaurer, sondern in neutraler oder schwach basischer Lösung ausführte. Das Verfahren DROSSBACHS ist bis heute die schnellste und beste Trennungsmethode auf dem Gebiete der Ceriterden.

Zum Lösen des Erdgemisches und der Magnesia verwendet man Salpetersäure. In die saure Flüssigkeit trägt man allmählich Magnesia ein, bis die Flüssigkeit gegen Kongo neutral reagiert. Man verdünnt nun stark mit Wasser und erhitzt zum Sieden, worauf sämtliche Verunreinigungen ausfallen. Die filtrierte Lösung wird eingedampft, bis sich ein eingetauchter Glasstab nach dem Herausnehmen und Erkalten mit einem dünnen Häutchen überzieht. Ist dies der Fall, dann stellt man die Lösung zur Krystallisation. Man hat bei dieser stets zu beachten, daß sich keine Krystallhaut an der Oberfläche bildet, sondern daß die Krystallisation am Boden der Schale beginnt. Je langsamer die Krystallisation vor sich geht, umsomehr Erfolg hat sie, da nur dann die Erden gemäß ihrer differenzierten Löslichkeit abgeschieden werden. Hat sich ungefähr $^1/_3$ der gesamten Menge in großen Krystallen abgeschieden, so gießt man die Mutterlauge ab. Man verarbeitet nun die Krystalle Ia und die Lösung Ib in der Art weiter, daß man die Lösung eindampft und durch Krystallisation abermals 2 Fraktionen, Krystalle IIIa und Mutterlauge IIIb erhält. Die Krystalle Ia löst man in wenig Wasser und erhält aus ihnen durch teilweise Krystallisation die Krystalle IIa und die Lösung IIb; IIIa und IIb haben nun, wovon man sich durch ein Spektroskop überzeugen kann, denselben Reinheitsgrad und werden vereinigt. Man erhält auf diese Weise folgendes Krystallisationsschema, in dem a die Krystalle, b die Lösungen bedeuten.



Sind die links stehenden, am schwersten löslichen Anteile, die das gesamte Lanthan enthalten, frei von gefärbten Erden (Spektroskop!), so werden sie aus dem Krystallisationsgang genommen. An ihre Stelle treten dann zuerst gelbgrüne Fraktionen, die aus Praseodym und Neodym bestehen, und im weiteren Verlauf der Krystallisation die rein grünen Salze des Praseodyms. Die mittleren Fraktionen enthalten als Hauptbestandteil Neodym. In den Endlaugen reichern sich das gesamte Samarium und die Yttererden an.

Obwohl diese Methode verhältnismäßig rasch zu annähernd reinen Verbindungen führt, gelingt es nicht, durch sie zu spektralreinen Salzen zu gelangen. Selbst wenn

man sehr große Mengen Rohoxyde (10–20 *kg*) verarbeitet, enthalten die abgeschiedenen Salze stets noch Spuren der in der Löslichkeitsreihe nachfolgenden Elemente.

Lanthandarstellung. Am leichtesten gelingt es noch, das Lanthan in reinem Zustande abzuscheiden. Von den letzten Spuren fremder Erden reinigt man es durch die „Sulfatmethode" (MARIGNAC, *A.* **71**, 306; BUNSEN, *Poggendorf Ann.* **155**, 230, 366; MUTHMANN, *B.* **31**, 1718 [1898]). Sie beruht darauf, daß wasserfreies Lanthansulfat mit Eiswasser reichlich übersättigte Lösungen bildet. Erwärmt man diese Lösung auf etwa 30°, so scheidet sich das Enneahydratsulfat ab. Neodymsulfathydrat und besonders das Oktohydrat des Praseodyms sind in Wasser viel leichter löslich. Die Lösung darf nicht viel freie Säure enthalten, da in viel überschüssiger Säure sämtliche Sulfathydrate der Erden beinahe unlöslich sind (vgl. auch *D. R. P.* 340457; *Chem. Ztrlbl.* **1921**, IV, 995).

Praseodymdarstellung. Weit schwieriger gestaltet sich die Reindarstellung des Praseodyms. Gute Dienste leistet hier die fraktionierte Krystallisation der Oxalate aus salpetersaurer Lösung, bei der Lanthan in Lösung bleibt. Behandelt man die mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällten Hydroxyde und Peroxyde der Ceriterden mit Chlorgas, so bleibt Cer mit Praseodym unlöslich zurück; Lanthan und Neodym gehen am schnellsten in Lösung (HAUSER und WIRTH, *Ztschr. analyt. Chem.* **49**, 679 [1909]). PRANDTL und HUTTNER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **136**, 289) nehmen die Reindarstellung des Praseodyms so vor, daß sie die Magnesiumdoppelnitrate krystallisieren, bis die schwerer löslichen Fraktionen nur *La* und *Pr* und kein *Nd* enthalten. Lanthan wird dann vom Praseodym durch fraktionierte Ammoniakfällungen bei Gegenwart von NH_4NO_3 getrennt.

Neodymdarstellung. Das Neodym reichert man zunächst nach Abstellung der nicht mehr krystallisationsfähigen Anteile bei der fraktionierten Krystallisation der Magnesiumdoppelnitrate in den leichter löslichen Fraktionen möglichst rein an. Zur weiteren Reinigung von Praseodym kann man das obenerwähnte Sulfatverfahren benutzen, da Praseodymsulfat bedeutend leichter löslich in Wasser ist als Neodymsulfat.

Samariumdarstellung. In den Mutterlaugen der Magnesiumdoppelnitratkrystallisationen ist neben den Yttererden auch das gesamte Samarium enthalten. Von den Yttererden trennt man dieses Element durch die bereits beschriebenen Kaliumsulfatfällungen. Die von LACOMBE (*Chem. Ztrlbl.* **1904**, II, 63) eingeführte Krystallisation der Mangandoppelnitrate aus stark salpetersaurer Lösung bewirkt eine schnelle Abtrennung des Neodyms. Von Europium trennt man Samarium am besten nach der Methode von URBAIN und LACOMBE (*Compt. rend. Acad. Sciences* **137**, 568, 792; **138**, 84, 627; **139**, 736). Diese Forscher krystallisieren die Magnesiumdoppelnitrate dieser Elemente bei Gegenwart des isomorphen Magnesiumwismutnitrats in salpetersaurer Lösung um. Das Wismutdoppelsalz schiebt sich zwischen das leichter lösliche Samariumdoppelsalz und das schwerer lösliche Europiumdoppelnitrat ein.

Trennung der Terbinerden.

Die vorstehend beschriebene Methode wird auch zur Trennung der Terbinerden benutzt. Fraktioniert man die Nitrate der Terbinerden unter Zusatz von Wismutnitrat weiter, so schiebt sich das Wismutsalz zwischen das Gadolinium und Dysprosium ein, u. zw. enthält die Zwischenfraktion auch das gesamte Terbium, so daß das Terbiumnitrat die gleiche Löslichkeit in Salpetersäure besitzen muß wie das Wismutsalz. Man erzielt also auf diese Weise eine völlige Trennung des Gadoliniums vom Terbium und des Terbiums von den Erbinerden. Um Gadolinium vom Terbium vollständig zu befreien, wendet man noch partielle Fällungen mit verdünntem Ammoniak an: Terbium wird zuerst gefällt, dann folgt Samarium; Gadolinium bleibt in Lösung. Nach R. J. MEYER und MÜLLER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **109**, 1) führt man die durch die Doppelnitratmethode angereicherten Gadoliniumfraktionen der Erden in Bromate

über und fraktioniert. Hierbei gehen die Ytterbinerden zuerst in die Laugen, dann folgen die Erbinerden und zuletzt das Yttrium. Die Kopffraktionen enthalten Samarium, Gadolinium, Neodym, Terbium und Europium. Auf dieses Gemisch wendet man jetzt die Acetatmethode, kombiniert mit der Magnesiumwismutnitratmethode, an. Man erhält schließlich ein Gemisch von Terbiumoxyd und Gadoliniumoxyd, das man durch fraktionierte Ammoniakfällung trennt.

Trennungsmethoden bei den Yttererden.

1. Das klassische Trennungsverfahren auf dem Gebiet der Yttererden ist die fraktionierte Zersetzung der Nitrate (BAHR und BUNSEN, *A.* **137**, 1 [1866]). Bei der Ausführung der Methode dampft man die Nitratlösung bis zur Sirupkonsistenz ein und setzt dann das Erhitzen auf dem Sandbade fort, wobei man vor allem für eine gleichmäßige Erhitzung des Gemisches sorgt. Die Nitrate der schwächeren Basen (Ytterbin- und Erbinerden) zersetzen sich unter Bildung von Stickoxyden und basischen Salzen. Nach 1—2stündigem Erhitzen löst man die glasartige Masse in möglichst wenig Wasser auf, worauf sich nach dem Erkalten die basischen Nitrate der schwächeren Basen ausscheiden. Die Mutterlauge wird eingedampft und weiter zersetzt.

2. Auch die fraktionierte Krystallisation der Oxalate und Ammoniumdoppeloxalate der Erbin- und Ytterbinerden wird zur Reindarstellung der Yttererden benutzt (URBAIN, *Ann. Chim.* [7] **19**, 184; AUER VON WELSBACH, *Monatsh. Chem.* **27**, 935 [1906]; **29**, 181 [1908]).

3. Für die Gruppe der Erbinerden ist neben den bereits beschriebenen basischen Methoden die Krystallisation der Acetylacetonate und Äthylsulfate (URBAIN, l. c.) mit Erfolg angewendet worden. Am schwersten löslich ist Yttrium; dann folgen *Dy*, *Ho*, *Er*, *Tu* und Ytterbium. Nach BRINTON und JAMES (*Chem. Ztrlbl.* **1922**, I, 852) eignen sich zur Konzentration der Erbinerden am besten die Methoden: Bildung der basischen Nitrate und Krystallisation der Chloride aus Salzsäure 1 : 1.

4. Für die Darstellung des Yttriums kommt die Fraktionierung der Chromate (MUTHMANN und BÖHM, *B.* **33**, 42) in Betracht. Es fallen zuerst die Chromate der Erbinerden aus; das Yttrium konzentriert sich in den letzten Fällungen. Nach R. J. MEYER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **80**, 7) ist die Chromatmethode gut geeignet, die Terbinerden vom Yttrium vollständig abzutrennen; doch ist dann die Ausbeute ziemlich schlecht. Nach diesem Autor eignet sich besonders die fraktionierte Hydrolyse der Phthalate — verbunden mit Natriumsulfatfällungen — zur vollkommenen Reinigung des Yttriums.

In der Gruppe der Yttererden kommt man ferner mit der fraktionierten Krystallisation der Bromate sehr weit. Die yttriumreichen Fraktionen werden mit Kaliumchromat fraktioniert gefällt, die besten Fraktionen mit 0,01 *n*-Ammoniak weiter fraktioniert. Das reinste Produkt wird nach dem Natriumnitratverfahren gereinigt. Dieses Produkt enthielt (KIESS, HOPKINS, KREMERS, *Chem. Ztrlbl.* **1922**, I, 528) nur noch Spuren von Holmium. Dysprosium wurde aus Bromatfraktionen weiter fraktioniert, in das Äthylsulfat übergeführt und in absolutem Alkohol fraktioniert. Das Produkt ist noch unrein (*Ho*, *Tb*). Die an Erbium reiche Bromatfraktion wird nach dem Verfahren basischer Chloride nach DROSSBACH, der Kobaltcyanidmethode nach JAMES und WILLARD und dem Natriumnitritverfahren von HOLDEN und JAMES gereinigt.

FOGG und JAMES (*Chem. Ztrlbl.* **1922**, I, 1394) fanden, daß die Methoden: Krystallisation der Bromate, die Fällung in Form der basischen Nitrate sowie die Fällung mit Natriumnitrit bzw. mit Kaliumferricyanid, für sich oder in geeigneter Kombination auf das Roherdengemisch angewendet (Erden aus norwegischem Gadolinit), kein völlig reines Yttrium geben. Recht wirksam waren zur völligen Abtrennung der Ceriterden Fällungen mit Ammoniumkakodylat. ROLLA, CUTTICA und FERNANDES (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 132) reinigen Yttriumsalze (aus Gadolinit)

durch fraktionierte Krystallisation der Sulfate bei Gegenwart von Thalliumsulfat. PRANDTL (*Ztschr. anorgan. Chem.* **143**, 277) wendet seine bereits beschriebene fraktionierte basische Fällungsmethode auch bei der Yttriumdarstellung an, indem er die mit Zinknitrat vermischten Nitrate der Yttererden mit NH_3 in $3n$-NH_4NO_3-Lösung fraktioniert fällt. Die weitere Reinigung nimmt er über die Bromate vor. Über die Trennung ($Y-Er$) s. auch *Chem. Ztrlbl.* **1917**, I, 448 und **1919**, I, 912.

5. Das Scandium wird am besten aus Wolframiten dargestellt (*D. R. P.* 202 523, 208 355). Zur Abscheidung und Trennung dieser Erde, besonders vom Thor, kocht man die Lösung mit überschüssigem Natriumcarbonat, worauf sich ein schwerlösliches Doppelsalz, $Sc_2Na_8(CO_3)_7 \cdot 6\,H_2O$, abscheidet (M. SPETER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **67**, 409 [1910]). Vom Thor kann man Scandium außerdem durch Fällung der weinsauren Lösung mit Ammoniak befreien, da der entsprechende Thorkomplex durch Ammoniak auch in der Siedehitze nicht zersetzt wird (R. J. MEYER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **86**, 257 [1914]). P. und G. URBAIN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **174**, 1310) reinigen Scandium aus dem Thorveitit über das Kaliumdoppelsulfat und das Acetylacetonat.

Bestimmung der seltenen Erden.

1. Die einzelnen Erden werden, wenn es sich nur um die Trennung von Eisen, Magnesium u. s. w. handelt, als Oxalate abgeschieden (s. S. 443), verglüht und als Oxyde gewogen.

2. Cerbestimmung (vgl. CONGDON und RAY, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 2803). *a)* Man bestimmt das Cer im Gemisch der Erden nach der auf S. 446 angegebenen Methode. 1 *Mol.* Permanganat entspricht 3 Atomen Cer. Enthält die Lösung in 1 *l* 3,2263 *g* $KMnO_4$, so entspricht 1 cm^3 = 0,010523 *g* CeO_2.

b) Genauer ist die Bestimmung des Cers nach V. KNORRE (*Ztschr. angew. Chem.* **10**, 685, 717 [1897]; *B.* **33**, 1924 [1900]). Bei der Ausführung der Methode gibt man in der Kälte zur Cerlösung (keine Chloride) (0,2 – 0,3 *g* Cer) etwa 2 *g* Ammoniumpersulfat und 10 cm^3 $n/_2$-Schwefelsäure und erhitzt 3′ zum Sieden. Dann kühlt man den ERLENMEYER-Kolben auf 60° ab, gibt 1 *g* Persulfat hinzu und kocht wieder 3 – 4′. Nach abermaligem Abkühlen auf 60° gibt man noch 1 *g* des Oxydationsmittels hinzu und kocht 10 – 15′, nachdem man vorher 5 cm^3 verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt hat. Man darf nicht zu wenig Säure zugeben, da sich sonst basisches Cerisulfat ausscheidet. Man läßt vollständig erkalten und titriert die gelbe Flüssigkeit mit Wasserstoffsuperoxyd bis zur vollständigen Entfärbung:

$$2\,Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 = Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + O_2.$$

Einen Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd, den man möglichst vermeiden soll, titriert man sofort mit einer äquivalenten, auf Eisen eingestellten Permanganatlösung zurück. Ist nur wenig Cer in Lösung, so arbeitet man mit einer $n/_{50}$-$KMnO_4$-Lösung und verdünnt die Wasserstoffsuperoxydlösung ebenfalls so weit, daß 20 cm^3 der Permanganatlösung 20 cm^3 H_2O_2 entsprechen. Entspricht z. B. 1 cm^3 der $KMnO_4$-Lösung = 1 cm^3 der H_2O_2-Lösung und ferner 1 cm^3 der $KMnO_4$-Lösung = 0,0055 *g* *Fe*, und sind 22 cm^3 H_2O_2 zur Reduktion des Cers und 2 cm^3 $KMnO_4$-Lösung zum Zurücktitrieren des überschüssigen H_2O_2 verbraucht worden, so sind 20×0,014 *g* Cer = 0,28 *g* Cer in der Lösung vorhanden.

LINDEMAN und HAFSTAD (*Ztschr. analyt. Chem.* **70**, 433) stellten fest, daß bei der Titration mit H_2O_2 eine Säurekonzentration zwischen 2,7 und 4,6 *g* freie H_2SO_4 auf 100 cm^3 Lösung vorhanden sein muß. Bei unreinen Oxydgemischen muß ferner so viel einer Magnesiumsulfatlösung zugesetzt werden, daß in der Lösung auf je 1 *g* Cer mindestens 5 *g* Magnesium kommen.

c) Man fällt als Oxalat und führt dieses in das Oxyd über. Das Cerdioxyd macht in salzsaurer Lösung aus einer Jodkaliumlösung Jod frei, das mit Thiosulfat titriert wird.

d) Über die Bestimmung des Cers in Abwesenheit des Thoriums als Cerijodat s. BRINTON und JAMES, *Chem. Ztrlbl.* **1919**, IV, 809.

e) Nach LESSING (*Ztschr. analyt. Chem.* **71**, 161) kann man auf folgende Weise in einem Oxydgemisch der seltenen Erden das Cer bestimmen: Versetzt man die Oxyde mit einer gemessenen Menge Ferroammonsulfatlösung und fügt verdünnte H_2SO_4 hinzu, dann lösen sich die Oxyde unter teilweiser Oxydation des Ferrosalzes zu Ferrisalz auf. Der Überschuß an Ferrosalz wird mit Permanganat zurücktitriert. Das Verfahren liefert nur Näherungswerte.

3. Äquivalentbestimmung. Will man sich von der Reinheit eines Salzes oder von dem Fortgang einer Trennung überzeugen, so kann man dies – abgesehen von der Untersuchung des Absorptions- und Bogenspektrums – nur durch eine Äquivalentbestimmung erreichen. Am schnellsten und sichersten führt man diese durch die Synthese oder Analyse des wasserfreien Sulfats aus. Man raucht das Oxyd bei 450° bis zur Gewichtskonstanz mit Schwefelsäure ab. Am besten geschieht dies in einem Luftbade, da Wasserdampf aus der Flamme sofort zersetzend auf die Sulfate einwirkt. Wegen der hygroskopischen Natur der wasserfreien Sulfate müssen alle Wägungen in einem gut verschlossenen Wägegläschen vorgenommen werden. Hierauf wird das Sulfat verglüht, wobei man bei den stärker basischen Erden hohe Temperaturen anwenden muß (>1180°). Ist a die gewogene Menge Oxyd, b die gewogene Menge Sulfat, so ergibt sich: $2\,R + 48 = a$ und $2\,R + 288 = b$.

Daraus folgt durch Multiplikation:

$$a(2R+288)=b(2R+48); \qquad R=\frac{24(6a-b)}{b-a}; \qquad R=\frac{a\cdot 96}{b-a}.$$

Da die Atomgewichte der Yttererden weit auseinanderliegen, wird die Bestimmung in dieser Gruppe vielfach angewendet.

Spektralanalytische Methoden.

Da wir nur ausnahmsweise spezifische Reaktionen für die einzelnen Erden kennen, sind wir, abgesehen von der Farbe und dem Äquivalentgewicht, auf spektralanalytische Methoden angewiesen, um die Identität und Reinheit einer Erde festzustellen.

1. Absorptionsspektra. Die Lösungn der gefärbten Erdoxyde liefern äußerst charakteristische Absorptionsspektra, die aus scharf abegegrenzten Banden und Linien bestehen und dadurch zur Erkennung und Messung sehr geeignet sind. Am leichtesten lassen sich auf spektralanalytischem Wege Neodym, Praseodym und Erbium nachweisen, da diese Elemente auch in verdünnten Lösungen Banden im optisch sichtbaren Teil des Spektrums geben. Andere gefärbte Erden, wie z. B. Holmium und Thulium, haben die für sie charakteristischen Linien im ultravioletten Teil und werden daher am besten durch die photographische Platte nachgewiesen. Dies gilt auch für schwach sichtbare Linien im optischen Teil des Spektrums, die durch ein Photogramm bei entsprechender Belichtung gut sichtbar werden. Will man den Fortgang einer Krystallisationsmethode verfolgen, so betrachtet man die einzelnen Fraktionen direkt mit einem kleinen Taschenspektroskop. Die Intensität und auch die Lage der Linien und Banden ist abhängig von der Konzentration der Lösung, von der Schichtdicke, von der Temperatur, vom Lösungsmittel und von der Natur des Säurerestes im gelösten Salz. Auch die Anwesenheit verschiedener Erden übt einen erheblichen Einfluß auf die Lage der Linien aus (vgl. darüber SCHOTTLÄNDER, *B.* **25**, 569 [1892], und AUER VON WELSBACH, *Monatsh. Chem.* **29**, 181 [1908]). Zwischen 400—350 μμ geben *La-*, *Y-*, *Gd-*, *Tb-*, *Th-*, *Ce-* und *Sc*-Lösung keine Absorptionsbanden, *Pr*, *Nd*, *Sm*, *Eu*, *Er* geben Banden.

2. Reflexionsspektra. Salze und Oxyde der gefärbten Erden weisen auch in festem Zustande ihre charakteristischen Absorptionsspektra auf. Während aber die Absorptionsspektra wässeriger Lösungen meist Banden mit unscharfen Rändern aufweisen, zeigen die festen Salze im reflektierten Licht einer Bogenlampe ein prachtvolles, aus scharfen Linien bestehendes Absorptionsspektrum (K. A. HOFMANN, *B.* **41**, 3783 [1908]; **43**, 2631 [1910]; **47**, 238 [1914]; *Ztschr. physikal. Chem.* **71**, 312 [1910]). Nach HOFMANN sind z. B. die Absorptionen der Erbiumverbindungen im sichtbaren Spektralgebiet auf die Wirksamkeit von 3 Elektronen zurückzuführen, deren jedes eine Gruppe von Linien erzeugt, die im Rot, Gelbgrün, Grün, Blau und Violett periodisch wiederkehren. Die den 3 Elektronen zugehörigen Liniengruppen sind zu je dreien durch verhältnismäßig große Abstände von den vorangehenden 3 Liniengruppen getrennt. Diese lichtabsorbierenden Elektronen sind im Sinne der STARKschen Valenzhypothese als gelockerte Valenzelektronen zu betrachten, die von den chemischen Valenzbindungen nicht unmittelbar betroffen werden.

3. Mittels des von VIERORDT konstruierten Doppelspalts kann man die Absorptionsspektra der Erden auch zur quantitativen Gehaltsbestimmung derselben verwenden (vgl. MUTHMANN und STÜTZEL, *B.* **32**, 2653 [1899]). DELAUNEY (*Compt. rend. Acad. Sciences* **185**, 354) nimmt die Analyse von *Nd-Pr*-Lösungen mit Hilfe einer bestimmten Absorptionslinie vor.

4. Ultraviolette Funkenspektra der Ceriterden: LANG, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1278.

Spezielle Eigenschaften der Verbindungen der Erden.

Acetate, Acetylacetonate. Die neutralen Acetate der Ceriterden sind in Wasser leicht löslich; schwerer löslich sind die essigsauren Salze der Yttererden. Beim Kochen von neutralen Lösungen der Erden mit Natriumacetat fallen keine basischen Salze aus (Unterschied von Thor, Zirkon und Cerisalzen). Ammoniumacetat löst die Sulfate der Erden auf; ebenso werden dadurch nach URBAIN (*Chem. Ztrlbl.* **1896**, I, 887) die Oxalate der Yttererden gelöst. Über Verbindungen der Acetate und Carbonate der Erden mit Guanidin und Harnstoff s. CANNERI, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 2064. Die Acetylacetonate und deren Additionsverbindungen beschreiben JANTSCH und MEYER (*Chem. Ztrlbl.* **1920**, III, 686).

Bromate, *Chem. Ztrlbl.* **1917**, I, 845; **1927** I, 560, 2877.

Carbonate. Durch verdünnte Alkalicarbonatlösung werden die Erden als normale Carbonate gefällt. Sie lösen sich jedoch in einem größeren Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von Doppelsalzen wieder auf. Bei längerem Stehen scheiden sich diese in schuppenförmigen Blättchen ab, u. zw. sind die Doppelcarbonate der Ceriterden schwerer löslich als die der Yttererden. Durch Wasser werden sowohl die festen Doppelcarbonate wie die Lösungen unter Bildung und Abscheidung der Carbonate zersetzt. Nach PREISS (*Ztschr. anorgan. Chem.* **131**,

275, 287) werden durch Natriumbicarbonat und durch Kohlensäure aus Erdchloridlösungen amorphe Carbonate gefällt, die rasch in glänzende Krystalle mit 8 H_2O übergehen. Erwärmt man die Hydrate 50^h bei 100^0, so erhält man die beständigen Monohydrate, die nach wochenlangem Erhitzen im CO_2-Strom bei 200^0 in die wasserfreien Carbonate übergehen. Es gelingt nicht, die Ceriterden auf Grund der fraktionierten thermischen Zersetzung der Mischcarbonate zu trennen. Über die Doppelcarbonate des *Na* und der Ceriterden: $R_2^{\cdot\cdot\cdot}(CO_3)_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 12\,H_2O$ s, ZAMBONINI und CAROBBI, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 629.

Chloride. Aus wässeriger *konz.* Lösung krystallisieren die Chloride der Erden mit 6 *Mol.* Wasser aus. Die Löslichkeit von $YCl_3 \cdot 6\,H_2O$, $SmCl_3 \cdot 6\,H_2O$. $NdCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in Wasser und Salzsäure bestimmten WILLIAMS, FOGG und JAMES (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1841). Erhitzt man diese Verbindungen an der Luft, so bilden sich bei 120^0 neben wasserfreien Salzen unlösliche Oxychloride. Zur Trennung der Chloride von den Oxychloriden behandelt man sie nach dem *D. R. P.* 268 827 (*Chem. Ztrlbl.* **1914**, I, 435) der AUERGESELLSCHAFT mit Alkohol, in dem sich nur die wasserfreien Chloride lösen, während die Oxychloride zurückbleiben. Die wasserfreien Chloride finden bei der Darstellung der Metalle (s. Ceritmetalle, Bd. **III**, 164) durch Schmelzelektrolyse Verwendung. Man kann sie auch durch Verbrennen der Sulfide im Chlorstrom oder durch Erhitzen der Oxyde in einem mit Schwefelchlorür beladenen Chlorstrom darstellen. Auch das Abrauchen der wasserhaltigen Chloride mit Chlorammonium führt zu wasserfreien Salzen. Außer in Wasser und Alkohol sind die wasserfreien Chloride in Pyridin löslich, u. zw. ist die Löslichkeit bei den Yttererden bedeutend größer als bei den Ceriterden. Die wasserfreien Chloride addieren Ammoniak (Ammoniakate der Chloride s. EPHRAIM und BLOCH, *B.* **59**, 2692) und organische Basen, z. B. Pyridin. Nebenstehend findet man eine Tabelle von MATIGNON (*Chem. Ztrlbl.* **1905**, II, 101; **1906**, II, 1168) und BOURION (*Chem. Ztrlbl.* **1910**, II, 1360) über die physikalischen Eigenschaften der wasserfreien Chloride. Das elektrolytische Leitvermögen geschmolzener Chloride bestimmten VOIGT und BILTZ (*Ztschr. anorgan. Chem.* **131**, 22; **133**, 277), desgleichen die Schmelzpunkte und Siedetemperaturen (vgl. auch KREMERS, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 3045). Über die Elektrolyse wässeriger Cerchloridlösungen s. SCHIÖTZ (*Ztschr. Elektrochem.* **27**, 521).

Tabelle 1.

Wasserfreie Chloride der Elemente	*Schmelzp.*^{0}	*Spez. Gew.*
Lanthan	890	3,79
Cer	848	3,92
Praseodym	810	4,07
Neodym	784	4,14
Gadolinium	628	4,52
Dysprosium	680	3,67
Ytterbium	etwa 900	3,98
Yttrium	„ 680	2,80

Chromate. Die Zusammensetzung ist nach BRITTON (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 1017; **1925**, I, 27) $Me^{\cdot\cdot\cdot}{}_2(CrO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$. Die Löslichkeit in Wasser fällt in der Reihenfolge *Sa, Nd, Pr, La*; sie beträgt bei 25^0 0,043, 0,027, 0,021, 0,02 in 100 *g* H_2O, bezogen auf wasserfreies Salz. Sie sinkt bei steigender Temperatur. *La, Pr* und *Sa* zeigen Neigung zur Bildung von Doppelchromaten mit Kaliumchromat. Über Doppelchromate s. CAROBBI, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1857.

Fluoride. Versetzt man eine neutrale oder eine *konz.* Lösung der Erden mit Flußsäure oder Fluorammonium, so fallen weiße, in Wasser schwer lösliche Fluoride aus. Unterschied vom Zirkon, das leicht lösliche Fluoride bildet.

Formiate. Die ameisensauren Salze der Cerit- und Terbinerden sind in Wasser schwer, die der übrigen Yttererden leicht löslich. Sie krystallisieren gut, lösen sich in Mineralsäuren und in 10%iger Essigsäure auf.

Hydroxyde. Kalilauge, Ammoniak, Cyankaliumlösung und eine Reihe organischer Basen (JEFFERSON, *Chem. Ztrlbl.* **1902**, II, 478, und HARTWELL, *Chem. Ztrlbl.*

1904, I, 53) fällen die Erden vollständig als Hydroxyde aus. Unlöslich im Überschuß und in Chlorammonium. Natriumthiosulfat verursacht keine Fällung. Bei Gegenwart von Weinsäure tritt infolge Komplexbildung Störung ein. Doch verhalten sich die Yttererden anders als die Ceriterden. In der Kälte werden die Ceriterden und Scandium durch Ammoniak bei Gegenwart von weinsaurem Ammonium nicht gefällt, während Yttrium größtenteils als Hydroxyd ausfällt. In der Hitze fällt Lanthan bei Anwendung eines großen Überschusses an Ammoniak nicht aus. Ist dagegen weinsaures Ammonium im Überschuß vorhanden, so wird ein Teil (50–80%) der Ceriterden beim Sieden ausgefällt. Scandium fällt in der Siedehitze bei Anwesenheit von viel weinsaurem Ammonium nahezu quantitativ aus; ist jedoch viel Ammoniak in der Lösung, so fällt auch beim Sieden fast kein Scandium aus.

Die stärker basischen Hydroxyde, z. B. $La(OH)_3$, ziehen an der Luft Kohlensäure an. Beim Verglühen geben sie – abgesehen von Cer, Praseodym und Terbium – die Oxyde vom Typus R_2O_3.

Nitrate und Doppelnitrate. Sämtliche Erden bilden leicht in Wasser lösliche Nitrate, deren Wassergehalt bei den Ceriterden 6 *Mol.*, bei den Yttererden 3–6 *Mol.* H_2O beträgt. Die Löslichkeit in Salpetersäure sinkt, von Lanthan ausgehend, in der Reihe der Ceriterden bis zum Gadolinium, um dann bei den Yttererden wieder zu steigen. Beim Erhitzen der Nitrate entstehen basische Salze. Die basischen Salze der Ceriterden sind in Wasser unlöslich; die der Yttererden lösen sich in heißem Wasser leicht auf und krystallisieren beim Erkalten in kleinen Blättchen aus.

Die Ceriterden bilden mit den Nitraten verschiedener Metalle Doppelsalze, die aus Wasser unzersetzt krystallisieren. Für die Trennung wichtig sind die monoklinen Ammoniumdoppelnitrate vom Typus $\overset{III}{R}(NO_3)_3 \cdot 2\,NH_4NO_3 \cdot 4\,H_2O$, die Magnesiumdoppelsalze $2\,R(NO_3)_3 \cdot 3\,Mg(NO_3)_2 \cdot 24\,H_2O$ und die Mangandoppelnitrate $2\,R(NO_3)_3 \cdot 3\,Mn(NO_3)_2 \cdot 24\,H_2O$. Die Doppelnitrate der Yttererden sind bei gewöhnlicher Temperatur nicht aus wässerigen und sauren Lösungen zu erhalten. Sie sind ganz enorm in Wasser löslich und bilden mit ihm einen dicken Sirup, der auch nach Monaten keine Krystalle abscheidet. Über Doppelnitrate der Ceriterden mit Cu- und Cadmiumnitrat s. CAROBBI, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1875. Die Löslichkeit der Doppelnitrate des *Pr* und des *Nd* mit 2wertigen Metallen bestimmten PRANDTL und DUCRUE (*Ztschr. anorgan. Chem.* **150**, 105).

Oxalate. Die Oxalate der Erden sind ausnahmslos in Wasser, verdünnten Mineralsäuren und in Oxalsäurelösung schwer löslich, so daß die Oxalsäure als das hauptsächlichste Reagens auf die ganze Gruppe der seltenen Erden anzusprechen ist. Sie sind gut krystallisierte Verbindungen von der Zusammensetzung $R_2(C_2O_4)_3$; der Wassergehalt ist schwankend; es kommen Oxalate mit 7, 9, 11 und 15 *Mol.* H_2O vor. Saure Oxalate konnten bisher nicht beobachtet werden.

Die Löslichkeit in Wasser haben RIMBACH und SCHUBERT (*Ztschr. physikal. Chem.* **67**, 183 [1909]) sowie HAUSER und HERZFELD nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmt. Nach diesen Untersuchungen besitzen die Oxalate der Yttererden eine erheblich größere Löslichkeit in Wasser als die Ceriterden. Über die Löslichkeit in Säuren machte zuerst BRAUNER (*Journ. chem. Soc. London* **73**, 951 [1898]) exakte Angaben. Nach BRAUNER steigt die Löslichkeit der Oxalate in Säuren mit der Basizität der Erden. 100 cm^3 n-Schwefelsäure lösen nach BRAUNER bei 20°:

0,256 *g* $La_2(C_2O_4)_3$, 0,1726 *g* $Y_2(C_2O_4)_3$,
0,164 *g* $Ce_2(C_2O_4)_3$, 0,123 *g* $Pr_2(C_2O_4)_3$, 0,100 *g* $Nd_2(C_2O_4)_3$.

HAUSER und F. WIRTH (*Ztschr. anorgan. Chem.* **47**, 389 [1908]) haben bezüglich der Säurelöslichkeit des Lanthan-, Cer- und Samariumoxalats, R. J. MEYER bezüglich des Neodymoxalats genaue Messungen angestellt. F. WIRTH (*Ztschr. anorgan. Chem.* **76**, 194 [1912]) ergänzte diese Bestimmungen und ermittelte ferner (*Ztschr. anorgan. Chem.* **87**, 9 [1914]) die Löslichkeit des Scandium- und Yttriumoxalats in Schwefel-

säure. Die Diagramme Abb. 273 und Abb. 274 enthalten die diesbezüglichen Kurven. SARVER und BRINTON (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 2967) bestimmten ferner die Löslichkeit von *La-*, *Ce-*, *Pr-*, *Nd-* und *Sm*-Oxalat in Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure und Oxalsäure. Vgl. auch NECKERS und KREMERS (*Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 3644).

Aus den Kurven geht hervor, daß das Scandiumoxalat am schwersten und das Lanthanoxalat am leichtesten löslich in Säuren ist. Wendet man eine 4,32 *n*-Schwefelsäure an, so sind bei 25° in 100 *g* Flüssigkeit gelöst:

0,88 *g* La_2O_3, 0,75 *g* CeO_2, 0,7 *g* Er_2O_3, 0,53 *g* Y_2O_3, 0,44 *g* Gd_2O_3, 0,43 *g* Sm_2O_3, 0,2 *g* Sc_2O_3 und 0,11 *g* ThO_2.

Wie bereits auf S. 444 angegeben wurde, wandelt eine starke Schwefelsäure die Oxalate in Sulfate um. So wird z. B. das Ceroxalat durch Behandlung mit einer Schwefelsäure vom *spez. Gew.* = 1,17 (etwa 5,6 normal) in das Sulfat umgewandelt. Eine solche Acidität der Lösung muß der Analytiker natürlich vermeiden, da sonst bedeutende Substanzverluste beim Auswaschen eintreten.

Durch überschüssige Oxalsäure wird die Löslichkeit der Oxalate in Säuren bedeutend herabgedrückt, wie zuerst von HAUSER und F. WIRTH (*Ztschr. analyt. Chem.* **47**, 389 [1908]) gezeigt

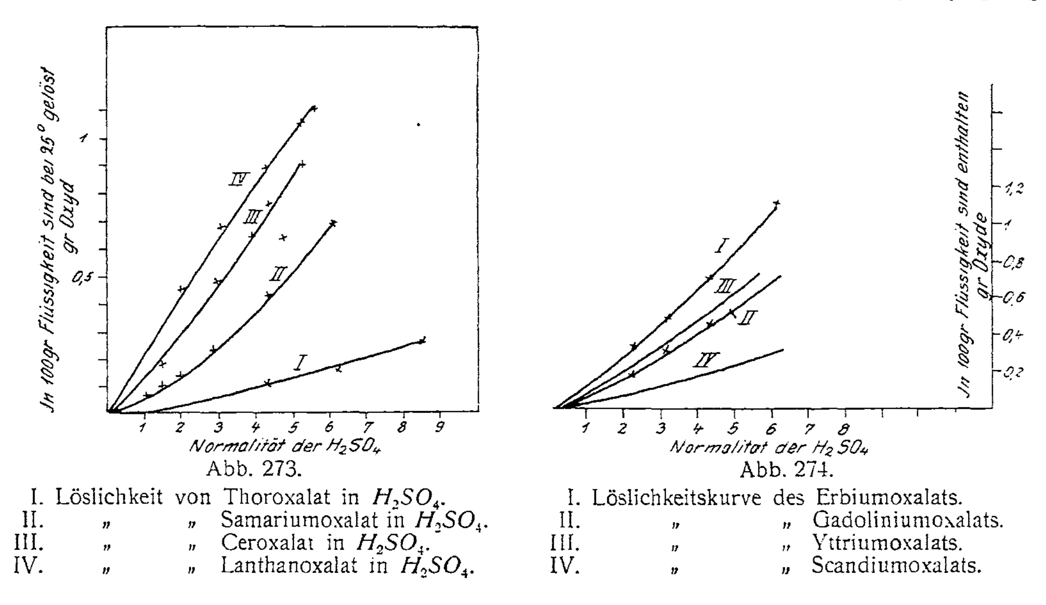


Abb. 273.

I. Löslichkeit von Thoroxalat in H_2SO_4.
II. „ „ Samariumoxalat in H_2SO_4.
III. „ „ Ceroxalat in H_2SO_4.
IV. „ „ Lanthanoxalat in H_2SO_4.

Abb. 274.

I. Löslichkeitskurve des Erbiumoxalats.
II. „ „ Gadoliniumoxalats.
III. „ „ Yttriumoxalats.
IV. „ „ Scandiumoxalats.

wurde. Bemerkenswert ist, daß die Löslichkeitserniedrigung in *konz.* Säure relativ viel größer ist als in der schwächeren; im ersten Fall sinkt sie bis auf rund $^1/_{30}$, im zweiten Grenzfall bis auf $^1/_{10}$ des Löslichkeitswertes in der reinen Mineralsäure (s. im Original die Tabellen und Diagramme).

So sind z. B. in 100 *g* einer Lösung, die bezüglich der Schwefelsäure 2,43 normal ist, 0,1123 *g* Sc_2O_3 gelöst. Macht man bei gleichem Schwefelsäuregehalt die Lösung bezüglich der freien Oxalsäure $^n/_2$, so werden nur 0,0284 *g* gelöst. Die Löslichkeitserniedrigung beträgt also in diesem Fall = 74,71 % (F. WIRTH, *Ztschr. anorgan. Chem.* **87**, 9 [1914]).

Die Löslichkeitserniedrigung tritt am meisten bei Gegenwart von fester Oxalsäure in die Erscheinung, wie nachstehende Tabelle zeigt.

Über die Löslichkeit der Erdoxalate in Ammoniumoxalat gibt B. BRAUNER (*Chem. Ztrlbl.* **1889**, I, 822) an, daß sie mit fallender Basizität von *La*, *Pr*, *Nd*, *Ce*, *Y*, *Yb* zum Thor steigt. Ganz allgemein sind die Ceriterden in einer heißen *konz.* Ammoniumoxalatlösung teilweise löslich, scheiden sich aber beim Erkalten nahezu quantitativ wieder aus. Dagegen bilden die Yttererdenoxalate mit den Akalioxalaten wohldefinierte Doppelsalze. Infolge ihrer schwächer basischen Natur sind sie zur Komplexbildung mehr geeignet und nähern sich in dieser Beziehung dem Thor.

In der Literatur sind nur Kaliumdoppeloxalate des Yttriums selbst beschrieben. Nach PRATT und JAMES (Journ. Analytical Chemistry [Amerika] **33**,

Tabelle 2. Löslichkeit von Cer- und Lanthanoxalat in Schwefelsäure bei Gegenwart von fester Oxalsäure; $T = 25°$.

Normalität der H_2SO_4	In 100 *g* Flüssigkeit sind gelöst
1,75	0,002 *g* La_2O_3
4,9	0,077 „ La_2O_3
6,5	0,298 „ La_2O_2
2,2	0,002 *g* CeO_2
3,5	0,025 „ CeO_2
4,7	0,067 „ CeO_2
5,5	0,11 „ CeO_2

33, 488 [1911]) existiert bei 25° ein Salz $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 4\,K_2C_2O_4 \cdot 12\,H_2O$. AUER VON WELSBACH (*Monatsh. Chem.* **27**, 935 [1906]; **29**, 181 [1908]) hat besonders die Ammoniumdoppeloxalate der Yttererden näher untersucht und auch die Löslichkeitsunterschiede festgestellt. Nach F. WIRTH (*Ztschr. anorgan. Chem.* **87**, 1 [1914]) ist Scandiumoxalat schon in der Kälte in Ammoniumoxalat leicht löslich. Bei Anwesenheit von festem Ammoniumoxalat sind bei 25° in 100 *g* Flüssigkeit 0,7108 *g* Oxyd gelöst. Das Scandiumoxalat bildet nach diesem Autor mit den Alkalioxalaten gut krystallisierte Doppelsalze, $[Sc(C_2O_4)_3]R_3 \cdot 5\,H_2O$, die als Salze der komplexen Scandiumoxalsäure $[Sc(C_2O_4)_3]H_3$ aufzufassen sind.

Oxyde. Die Zusammensetzung der Oxyde der Erden ist im allgemeinen R_2O_3. Die Dichte der Oxyde (D_4^{15}) beträgt für:

La_2O_3 . . . . 6,51 Pr_2O_3 . . . . 6,87 Nd_2O_3 7,24
Sm_2O_3 . . . . . . 7,43 Eu_2O_3 . . . . 7,42 Gd_2O_3 7,407

Die Löslichkeit der Erdoxyde in Wasser bestimmte BUSCH (*Ztschr. anorgan. Chem.* **161**, 161). Über Isomorphie und Polymorphie der Erdoxyde berichten GOLDSCHMIDT, BARTH und LUNDE (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 1127). Nach MUTHMANN und WEISS (*A.* **331**, 1 [1904]) sind die Bildungswärmen der Oxyde ungefähr von der gleichen Größenordnung wie die des Magnesiums und Aluminiums. Neuerdings bestimmten MOOSE und PARR (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 2060) die Oxydationswärme für *Ce* zu 1661, für *La* zu 1641 *cal./g.*

Tabelle 3. Bildungswärmen der Erdoxyde im Vergleich zu denen des Magnesium-, Aluminium- und Thoroxyds.

	1 *g* entwickelt *Cal.*	Bildungswärmen	
		pro *Mol.*	pro Äquivalent
Mg	5870,8	MgO . . . . . . 143,0 *Kcal.*	$^1/_2$ MgO . . . . . 71,5 *Kcal*
Al	7140	Al_2O_3 . . . . . . 385,6 „	$^1/_6$ Al_2O_3 . . . . . 64,3 „
Ce	1603,2	CeO_2 . . . . . . 224,6 „	$^1/_4$ CeO_3 . . . . . 56,1 „
Pr	1466,8	Pr_2O_3 . . . . . . 412,4 „	$^1/_6$ Pr_2O_3 . . . . . 68,7 „
Nd	1506,0	Nd_2O_3 . . . . . 435,1 „	$^1/_6$ Nd_2O_3 . . . . . 72,5 „
La	1602,1	La_2O_3 . . . . . 444,7 „	$^1/_6$ La_2O_3 . . . . . 74,1 „
Th	1233	ThO_2 . . . . . . 326,0 „	$^1/_4$ ThO_2 . . . . . 81,5 „
Mischmetall	1655,5	Me_2O_3 + 40% CeO_2 . . . 535,9 „	$^1/_{6,8}$ Me_2O_3 . . . . . 78,8 „

Aus der Tabelle 3 geht einerseits hervor, daß man Cerdioxyd mit Aluminiumpulver glatt zu Metall reduzieren kann, nicht aber Neodym, Thor und Lanthan. Jedoch stellt man die Metalle der Erden am besten durch Schmelzelektrolyse der Chloride (s. Ceritmetalle, Bd. **III**, 164) dar. Das technisch wichtige Mischmetall besitzt also unter den seltenen Erden die größte Verbrennungswärme. Es ist an thermischem Effekt dem Aluminiummetall bedeutend überlegen und eignet sich daher gut als Reduktionsmittel. Beim Glühen der Oxyde mit Kohle erhielt DAMIENS (*Chem. Ztrlbl.* **1919**, I, 911) die Carbide.

Phosphate. Subphosphate. Aus neutraler Lösung fällt Natriumphosphat die Phosphate in Form von flockigen Niederschlägen, die in Mineralsäuren löslich sind. Auch die Subphosphate der Erden werden durch Mineralsäuren leicht gelöst (Unterschied von Thor, Zirkon und Titan; vgl. *D. R. P.* 268 827 der AUERGESELLSCHAFT).

Sulfide. Die Darstellung der Sulfide gelingt am besten auf trockenem Wege (MUTHMANN, *B.* **32**, 3413 [1899]; BILTZ, *B.* **41**, 3341 [1908]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **71**, 427 [1911]). Über Sm_2S_3 s. KLEMM und ROCKSTROH, *Ztschr. anorgan. Chem.* **163**, 253. Am einfachsten erhält man die Sulfide durch Erhitzen der wasserfreien Sulfate im Schwefelwasserstoffstrom. Auch Polysulfide, z. B. LaS_2, sind bekannt. Die Sulfide werden durch Säuren sofort zersetzt; trockenes Chlor wandelt sie in die wasserfreien Chloride um.

Sulfate und Doppelsulfate. Die Sulfate sind neben den Oxalaten für die Chemie der Erden höchst charakteristische Salze, die aus diesem Grunde auch am

besten bekannt sind. Sie sind im kalten Wasser ziemlich schwer löslich; mit steigender Temperatur sinkt dann die Löslichkeit noch mehr herab. Raucht man die Oxyde, Carbonate, Nitrate u. s. w. mit *konz.* Schwefelsäure bei ungefähr 450° ab, so erhält man die Anhydride, die mit eiskaltem Wasser *konz.*, stark übersättigte Lösungen bilden. Beim Erhitzen solcher Lösungen fallen dann die für die betreffende Temperatur stabilen Hydrate aus. Bei gewöhnlicher Temperatur sind Hydrate mit 8, 9 und 5 *Mol.* H_2O beständig. I. KOPPEL hat die Existenzbedingungen der verschiedenen Hydrate des Cersulfats festgelegt (*Ztschr. anorgan. Chem.* **41**, 377 [1904]).

Die Sulfate der Erden haben große Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden und in metastabilen Phasen aufzutreten, die lange Zeit beständig sind. Isomorph u. zw. monoklin krystallisieren die 8-Hydrate des Praseodyms, Neodyms, Gadoliniums, Yttriums und Ytterbiums, das 8-Hydrat des Cerosulfats ist dagegen rhombisch. Isomorph sind ferner die hexagonalen 9-Hydrate des Cers und Lanthans.

Die Sulfattension der Erden hat WÖHLER (*B.* **46**, 1726) untersucht, wobei es sich zeigte, daß diese Sulfate mit Ausnahme des Scandiums bei höheren Temperaturen basische Salze von der Zusammensetzung $R_2O_3 \cdot 1\,SO_3$ bilden, die erst bei stärkerem Erhitzen in die Oxyde übergehen.

Tabelle 4. Löslichkeit der Erdsulfate in Wasser.

Bodenkörper	In 100 *g* Flüssigkeit sind bei 25° gelöst	
	Sulfatanhydrid in *g*	Oxyd in *g*
$La_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$	2,483	1,43 *g* La_2O_3
$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$	2,981	1,793 „ Gd_2O_3
$Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$	3,426	2,029 „ Sm_2O_3
$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$	5,3	3,089 „ Nd_2O_3
$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$	5,542	2,686 „ Y_2O_3
$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$	7,6	4,604 „ CeO_2
$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$	11,11	7,913 „ Pr_4O_7
$Er_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$	11,94	7,339 „ Er_2O_3
$Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5\,H_2O$	28,52	10,32 „ Sc_2O_3

Die Löslichkeit der Sulfathydrate in Wasser ist natürlich sehr von der Temperatur und dem Bodenkörper abhängig. Ordnet man die Sulfate nach ihrer Wasserlöslichkeit bei 25°, so ergibt sich folgende Reihenfolge:

La, Gd, Sm, Nd, Y, Ce, Pr, Er, Yb, Sc (leicht löslich).

Die schwächer basischen Elemente der Erden besitzen ein viel leichter lösliches Sulfat als die stärker basischen. Ytterbium und Scandium, die beiden elektronegativsten Elemente der Gruppe, bilden auch die am leichtesten löslichen Sulfate, während das stark basische Lanthan ein schwer lösliches Sulfat liefert.

Wie weit sich die Löslichkeit mit der Temperatur ändert, ist aus den Arbeiten von I. KOPPEL (l. c.) bezüglich der verschiedenen Cerosulfate, von MUTHMANN und RÖLIG (*B.* **31**, 1718 [1898]) bezüglich der Ceriterden zu ersehen. A. CLEVE (*Ztschr. anorgan. Chem.* **32**, 129 [1902]) hat einige Angaben über die Yttererdensulfate, jedoch mit unreinem Material, gemacht. Eine zusammenfassende Arbeit über die Löslichkeit der Erdsulfate in Wasser und Säuren findet sich bei F. WIRTH (*Ztschr. anorgan. Chem.* **76**, 174 [1912]; **87**, 9 [1914]).

Durch überschüssige Schwefelsäure wird die Löslichkeit der Erdsulfate stark herabgesetzt; in einer 13 – 14 *n*-Säure sind sie praktisch unlöslich. Die dabei auftretenden Umwandlungen der Hydrate in wasserärmere Salze sowie die Löslichkeitserniedrigungen sind von F. WIRTH (l. c.) eingehend untersucht worden. In Tabelle 4 und in den Diagrammen Abb. 275 und Abb. 276 auf S. 458 sind die Löslichkeitsverhältnisse der Sulfate in Schwefelsäuren bei 25° angegeben.

Mit *konz.* Schwefelsäure bilden die Sulfate saure Salze, die nach BRAUNER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **38**, 322 [1904]) die Zusammensetzung $R(SO_4H)_3$ besitzen. Beim Verdünnen mit Wasser zerfallen sie in die normalen Sulfate und Schwefelsäure. Behandelt man nach F. WIRTH (*Ztschr. anorgan. Chem.* **87**, 5 [1914]) das Pentahydrat des Scandiumsulfats mit einer Schwefelsäure vom *spez. Gew.* 1,6, so geht es in Lösung. Nach einiger Zeit fällt dann die farblose Scandiumschwefelsäure $[Sc(SO_4)_3]H_3$ aus, deren schwer lösliches Kaliumsalz $[Sc(SO_4)_3]K_3$ bereits von NILSON (*B.* **13**, 1430, 1439 [1880]) dargestellt wurde.

Mit Alkalisulfaten geben die seltenen Erden gut krystallisierte Doppelsulfate, von denen die der Ceriterden und des Scandiums in Wasser und besonders in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung schwer löslich sind. Die diesbezüglichen Untersuchungen haben neuerdings JAMES und HOLDEN (*Chem. Ztrlbl.* **1913**, II, 22) bezüglich des Yttriumsulfats sowie KEYES und JAMES (*Chem. Ztrlbl.* **1914**, I, 1921)

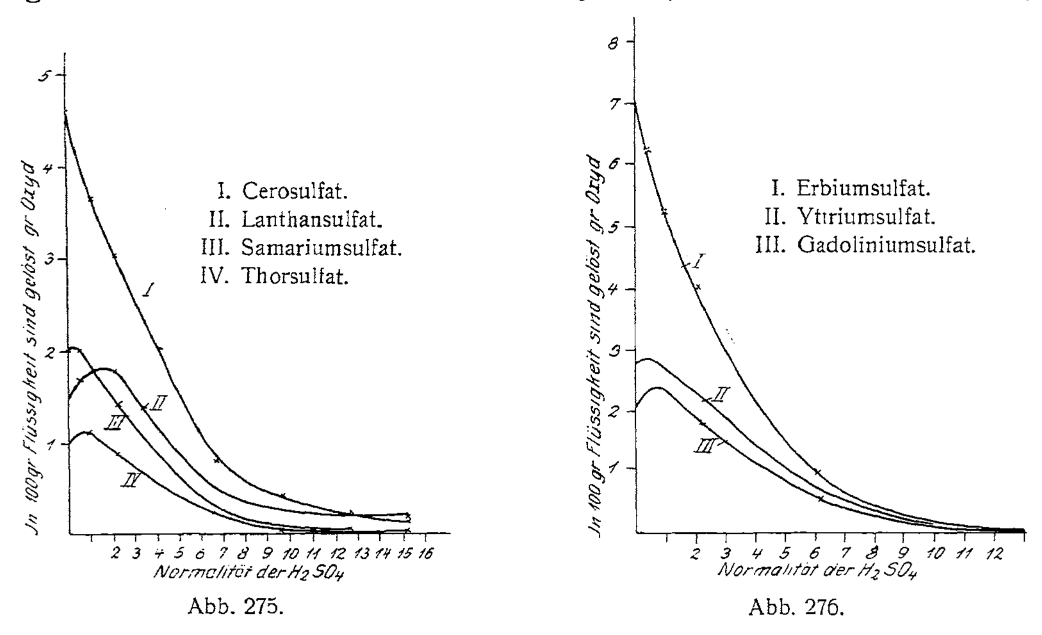


Abb. 275. Abb. 276.

bezüglich des Samariums ausgeführt. ZAMBONINI und seine Mitarbeiter stellen eine Reihe von Doppelsulfiten der seltenen Erden mit verschiedenen Metallen dar: *La–Na* (*Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 1357); *La–NH₄* (ebenda **1927**, I, 976); *La–Tl* (ebenda **1925**, II, 149); *Nd–Rb* (ebenda **1927**, II, 1326); Cerosulfat mit *K* bzw. *Tl* bzw. NH_4 (ebenda **1926**, II, 529, 2142, 2958). Vgl. auch ebenda **1925**, I, 1056, 1576. Sulfite und Thiosulfate s. CANNERI und FERNANDES, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 1592. — Über Doppelsulfite des Cers, *La*, Didyms mit alkalischen Elementen s. CUTTICA, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 875.

Spezielles Verhalten der einzelnen Erden.

Ceriterden.

Lanthan. Diese Erde liefert bei den Krystallisationsmethoden die schwerst löslichen Fraktionen. Sie ist die stärkste Base unter den Erden. Lanthanate sind jedoch nicht bekannt. Oxyd und Salze sind reinweiß. Lanthan bildet, besonders im violetten und ultravioletten Teil, ein äußerst charakteristisches Bogenspektrum, das auch zu seiner Erkennung dient. Fällt man eine Lösung von Lanthanacetat in der Kälte mit Ammoniak und bringt auf den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag etwas festes Jod, so färbt sich allmählich die ganze Masse dunkelblau. Über die Schärfe und Anwendbarkeit der Reaktion s. BILTZ (*B.* **37**, 719 [1904]). KREMERS

und STEVENS (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, I, 1561) stellen durch Elektrolyse von wasserfreiem Lanthanchlorid (40—50 *Amp.*, 7—8 *V*) bei Gegenwart von $NaCl$ und KF metallisches Lanthan dar. Das Metall läuft an der Luft stahlblau an und bedeckt sich allmählich mit weißem Oxyd. *Schmelzp.* 810°. $D^{15} = 6{,}1598$. Es ist nicht pyrophor. Das Lanthanfunkenspektrum besprechen KING und CAWTER, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 215.

Cer. Das Cer unterscheidet sich von sämtlichen Erden dadurch ganz wesentlich, daß es außer der 3wertigen noch eine 4wertige Oxydationsstufe bilden kann. Über die Bestimmung des Cers ist bereits auf S. 446 und 451 das Nötige gesagt worden. Nachgewiesen wird das Cer am besten durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, das es in ein braunes Peroxyd überführt. Kleine Mengen von Cer können nach F. WIRTH (*Chem.-Ztg.* **1913**, 773) dadurch sehr scharf nachgewiesen werden, daß man zu einer ammoniakalisch weinsauren Lösung Wasserstoffsuperoxyd gibt und erwärmt. Noch bei Anwesenheit einer Spur Cer tritt eine deutliche Gelbfärbung der Lösung ein. Über einen Cernachweis mit Benzidin s. FEIGL (*Chem. Ztrlbl.* **1919**, IV, 592). Cer kann ferner nach FERNANDES (*Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 986) mit Brenzcatechin und Ammoniak bei Gegenwart von etwas Natriumthiosulfat in sehr kleinen Mengen nachgewiesen werden.

Die Salze des 3wertigen Cers sind sehr beständig und gleichen in ihren Eigenschaften ganz den Salzen der übrigen Erden. Dagegen wird das Cerohydroxyd an der Luft sofort mißfarbig, färbt sich dunkelviolett und geht schließlich in das reingelbe Cerihydroxyd über. Auch beim Verglühen der Salze des Cers erhält man stets das Cerdioxyd, CeO_2. Das CeO_2 geht beim Erhitzen im Wasserstoffstrom in hellgelbgrünes Ce_2O_3 (*Schmelzp.* 1965° abs.) über (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 909). Bei der Reduktion von CeO_2 durch Kohle im elektrischen Ofen erhält DAMIENS (*Chem. Ztrlbl.* **1919**, III, 89) ein rotgefärbtes Carbid, CeC_2. Das Carbid entwickelt mit Wasser Acetylen. Im N_2-Strom verbrennt es nach FICHTER und SCHÖLLY (*Chem. Ztrlbl.* **1920**, I, 605) zu Nitrid. Beim Erhitzen von Cerium in einem geschlossenen Kupferrohr auf Rotglut erhielt FABARON (*Chem. Ztrlbl.* **1919**, III, 974) Ceriumnitrid, CeN_2. Das Nitrid zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von CeO_2 und NH_3. Über Cerhydrosol s. CHAKRAVATI (*Ztschr. anorgan. Chem.* **164**, 63 sowie *Chem. Ztrlbl.* **1923**, III, 597). Das Cerdioxyd ist nach dem Glühen in Säuren unlöslich; raucht man es mit *konz.* Säure ab, so erhält man gelbes Cerisulfat, $Ce(SO_4)_2$, das in Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure leicht löslich ist. Auch durch Kochen des Cerdioxyds mit Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd, mit Salzsäure und Jodkalium, mit Schwefelsäure und Hydrochinon wird es unter Bildung von Cerosalzen gelöst. Über dunkelblaue Ceroxyde s. *Chem. Ztrlbl.* **1918**, I, 699.

Cerisalze sind ziemlich unbeständig. Sie sind in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten. Verdünnt man eine Cerisulfatlösung stark mit Wasser, so fällt ein blaßgelbes basisches Salz, $4\,CeO_2 \cdot 3\,SO_3 \cdot 12\,H_2O$, aus (HAUSER und F. WIRTH, *Ztschr. anorgan. Chem.* **60**, 242 [1908]). $Ce(SO_4)_2$ bildet mit $Th(SO_4)_2$ Mischkrystalle (CUTTICA, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 874; vgl. auch *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 9 und II, 1504). CUTTICA konnte $Ce(SO_4)_2$ mit starken Basen zu Komplexsalzen von der Formel $R_4[Ce(SO_4)_4]$ vereinigen, während sich mit schwachen Basen und organischen Verbindungen Doppelsalze oder Komplexsalze bildeten, z. B. $Na_4[Ce(SO_4)_4]$; $Tl_4[Ce(SO_4)_4]$; $Ce(SO_4)_2 \cdot Bi(OH)SO_4 \cdot 5\,H_2O$. Cerharnstoffsulfat: $Ce(SO_4)_2 \cdot 5\,CO(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Eine dunkelrote Lösung von Cerichlorid erhält man durch Lösen von Cerhydroxyd in starker Salzsäure und Eindampfen der Lösung. Die Lösung entfärbt sich beim Verdünnen mit Wasser unter Bildung von Cerochlorid. Ein Cerooxychlorid, $CeOCl_2$, stellte ARNOLD (*Ztschr. Elektrochem.* **24**, 137) dar. Über Doppelsalze des $CeCl_4$ mit Chinin, Coffein und Tetraäthylammonium s. STEFANO (*Chem. Ztrlbl.* **1920**, II, 88). DEDE und FABER (*B.* **60**, 1654) stellten Oxalochloride: $CeCl(C_2O_4) \cdot 3\,H_2O$ und $Ce_2Cl_4(C_2O_4) \cdot 8\,H_2O$ dar. Am beständigsten in festem Zustande sind die Ceridoppelnitrate der Alkalien von der Zusammensetzung $R_2Ce(NO_3)_6$.

Das orangerote Ceriammoniumnitrat $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ krystallisiert aus *konz.* Lösungen der Komponenten. Da es in Salpetersäure unlöslich ist, kann es zur Abscheidung und Anreicherung des Cers gebraucht werden. Die Unbeständigkeit der Ceriverbindungen in saurer und neutraler Lösung erklärt sich daraus, daß das Ceriion eine große Neigung hat, eine positive Ladung abzugeben und in das Ceroion überzugehen. Cerisulfat besitzt ein hohes, der Übermangansäure naheliegendes Oxydationspotential. In einer 0,1 *Mol.* enthaltenden Cerisulfatlösung in *n*-Schwefelsäure, die 0,05 *Mol.* Cerosulfat enthält, zeigt ein glattes Platinblech —1,45 *V* gegenüber der Normalwasserstoffelektrode. Eine Cerisulfatlösung kann also als Oxydationsmittel verwendet werden, da sie Sauerstoff entwickelt bzw. abgeben kann. Cerisalzlösungen werden durch Wasserstoffsuperoxyd, Jodwasserstoff sowie Oxalsäure sofort reduziert. Über das Ceriperchlorat berichten FICHTER und JENNY (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, I, 1307). Über metallisches Cer s. KREMERS und BEUKER (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 388), über cerfreies Mischmetall s. *Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 388. Salze des Cers mit höhermolekularen Säuren (Stearinsäure, Ölsäure u. dgl.) sind im *Chem. Ztrlbl.* **1919**, I, 514 beschrieben.

Ceroverbindungen werden leicht oxydiert.

1. Durch den Luftsauerstoff wird Cero- zu Cerihydroxyd oxydiert. In Kaliumcarbonat gelöste Ceroverbindungen geben beim Schütteln mit Luft Cerperoxyde.
2. Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung gibt Peroxyd.
3. Permanganat in neutraler und basischer Lösung gibt Cerihydroxyd.
4. Chlor in alkalischer Lösung gibt $Ce(OH)_4$.
5. Eindampfen mit starker Salpetersäure liefert Cerisalze.
6. Eindampfen mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd oder Wismuttetroxyd liefert ebenfalls Cerisalze.
7. Kochen mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung gibt Cerisulfat (quantitativ).
8. Bei der Elektrolyse von Cerosalzlösungen wird Cer anodisch oxydiert. In neutraler Lösung scheidet sich Cerihydroxyd oder ein basisches Cerisalz ab.

Praseodym. Praseodymsalze sind intensiv grün gefärbt. Sie leiten sich von dem gelben Pr_2O_3 ab. Außerdem existiert noch ein schwarzes Superoxyd, PrO_2, und ein schwarzbraunes Oxyd von der ungefähren Zusammensetzung Pr_6O_{11}. Das beim Glühen des Oxalates an der Luft erhaltene Pr_6O_{11} geht nach BRINTON und PAGEL (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, IV 975) im H_2-Strom bei 900° in Pr_2O_3 über. Vgl. auch PRANDTL und HUTTNER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **149**, 235). Die höheren Oxyde machen aus Jodkalium Jod frei. Praseodym gibt ein außerordentlich scharfes Absorptionsspektrum. Die Hauptlinien liegen bei: λ 596 (schwach), 590 (schwach), 481,1 (stark und scharf), 469 (scharf), 444 (starke, breite Bande). Abb. s. Spektralanalyse.

Neodym. Das Neodym ist neben dem Cer der Hauptbestandteil der Ceriterden, die man aus dem Monazitsand erhält. Die Salze sind blauviolett gefärbt. Über Neodymsilicate s. DUBOIN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **185**, 416). Das Oxyd Nd_2O_3 hat eine stahlblaue Farbe. KREMERS (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 388) stellte metallisches Neodym durch Elektrolyse von geschmolzenem $NdCl_3$, dem etwas $NaCl$ zugesetzt war, her. Es bildet sich intermediär Neodymsubchlorid. Das Metall ist silberweiß, an der Luft oxydiert es sich. Von heißen Mineralsäuren wird es angegriffen. Es entflammt bei 270°, ist aber nicht pyrophor. Die Legierungen mit *Fe* besitzen nur ganz geringe pyrophore Eigenschaften. Am sichersten wird das Neodym durch sein Absorptionsspektrum nachgewiesen. Die für den Nachweis in Betracht kommenden Linien und Banden sind nach FORSLING: λ 689,5 (schwach), 677,5 (stark), 672,0 (schwach), 621,7 (schwach), 578,5—571,6 (sehr starke Bande), 532,3—508,7 (sehr starke Bande), 474,5 (stark), 468,7 (stark), 461 (diffus und stark), 433 (schwach), 427,1 (stark), 418,3 (schwach). Abb. s. Spektralanalyse. Das Emissionsspektrum des Neodyms beschreibt NICHOLS (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1948).

Samarium. Zur Darstellung dieses Elements, das den Übergang von den Ceriterden zu den Terbinerden bildet, eignet sich besonders der Samarskit. Die Salze und das Oxyd Sm_2O_3 sind schön topasgelb gefärbt. Das Samarium wird durch sein Absorptionsspektrum nachgewiesen, das nach DEMARÇAY folgende Linien aufweist:

λ 559 (schwach), 529 (sehr schwach), 498 (sehr schwach), 476 (stark und breit), 463 (sehr stark), 453 (sehr schwach), 443 (diffus), 417 (sehr stark), 407 (schwach), 402 (sehr stark), 390 (schwach), 375 (stark), 362 (stark). Das Absorptionsspektrum des Samariums beschrieb neuerdings PRANDTL (*Ztschr. anorgan. Chem.* **116**, 96).

Interessant ist das von MARTIGNON und CAZES (*Compt. rend. Acad. Sciences* **142**, 83 [1906]) beschriebene Samariumdichlorid (vgl. auch JANTSCH, *Ztschr. anorgan. Chem.* **161**, 210). Bei der Identifizierung des Samariums und bei der spektralanalytischen Prüfung auf seine Reinheit muß man berücksichtigen, daß 2 seiner charakteristischen Banden (λ 476 und 463) in der Nähe von starken Neodymbanden und der stärksten Europiumbande sich befinden, so daß sie bei schwächerer Konzentration leicht zusammenfallen und die Reinheitsprüfung erschweren.

Terbinerden.

Europium. Oxyd und Salze sind rosagefärbt. Eine Übersicht über die Salze des Europiums gibt SARKAR (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 2178). Dem Europium kommen folgende Absorptionsbanden (DEMARÇAY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **130**, 1469 [1900]) zu: λ 590 (sehr schwach), 570 (schwach), 525 (ziemlich stark), 465 (breit und stark), 395,5, 385,5, 380,5 (unklar und schwach). Das Absorptionsspektrum des Europiums beschrieb neuerdings PRANDTL (l. c. und *Chem. Ztrlbl.* **1920**, III, 905). Mit voller Sicherheit kann das Europium jedoch nur durch das Bogenspektrum nachgewiesen werden (EBERHARDT, *Ztschr. anorgan. Chem.* **45**, 378 [1905]).

Gadolinium. Oxyd und Salze sind farblos. Nachweis mittels Bogenspektrums und Salze s. BENEDICKS (*Ztschr. anorgan. Chem.* **22**, 393 [1900] sowie *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 16, 545) und KIESS (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 1320). Eine Übersicht über die Salze des Gadoliniums gibt SARKAR (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 575; vgl. auch *Chem. Ztrlbl.* **1918**, II, 179).

Terbium. Sehr seltenes Element. Es bildet ein schwarzes Peroxyd, TbO_2. Die Terbinerde erteilt den Yttererden eine höchst charakteristische gelbe Färbung. Terbiumlösungen sind farblos. Nachweis und Eigenschaften s. URBAIN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **139**, 736 [1904]; **141**, 521 [1905]; **149**, 37 [1909]). Über das Absorptionsspektrum des Terbiums s. EDER (*Chem. Ztrlbl.* **1921**, III, 398).

Erbinerden.

Dysprosium. Das Oxyd dieser Erde ist farblos; die Salze sind gelb bis grünlichgelb gefärbt. Über die Reindarstellung und den Nachweis s. URBAIN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **142**, 785 [1906]; **143**, 598 [1906]; **146**, 127, 922 [1908]). Das Absorptionsspektrum weist nach LECOQ DE BOISBAUDRAN folgende Banden im sichtbaren Teil auf: λ 753, 475, 451,5, 427,5. Das Bogenspektrum beschreiben EDER (*Chem. Ztrlbl.* **1919**, I, 914) und KIESS (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 1320). Die Reinigung der Dysprosiumerde ist im *Chem. Ztrlbl.* **1918**, II, 337 beschrieben. Im Ultraviolett, das nach URBAIN für die Erkennung der einzelnen Erbinerden weit charakteristischer ist, gibt dieser Forscher folgende Maxima an: 386,5, 379,5, 365, 351, 338 und 322,5.

Holmium. Reinigung s. DRIGGS und HOPKINS, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 2064. Die Trennung des *Ho* vom *Y* durch fraktionierte Hydrolyse der Phthalate ist im *Chem. Ztrlbl.* **1919**, I, 78, beschrieben. Die Eigenschaften dieses Elements sind noch ganz unbekannt. Nach HOLMBERG (*Ztschr. anorgan. Chem.* **71**, 226 [1911]) bildet es folgende Maxima: 642, 538—534, 486, 455—446 (sehr stark), 422, 417,9.

Neoerbium. Das Erbium ist neben Yttrium in allen Yttererdengemischen am stärksten vertreten. Erbiumoxyd und seine Salze sind tief rosa gefärbt. Nach K. A. HOFMANN (*B.* **41**, 308, 3783 [1908]; **43**, 2631 [1910]) kommen dem reinen Erbium folgende Banden und Linien zu: 667 (schwach), 654 (stark), 541 (schwach), 523 (sehr stark), 519 (sehr schwach), 492 (mäßig), 487 (stark), 450 (mittel), 442 (schwach). Abb. s. Spektralanalyse.

Thulium. Noch ziemlich unbekanntes Element. S. JAMES (*Chem. Ztrlbl.* **1910**, I, 1685) und AUER VON WELSBACH (*Monatsh. Chem.* **32**, 373 [1911]). Nach FORSLING besitzt das Thuliumspektrum folgende Linien: 701,5, 684,5 – 682,8, 659,3 – 658,5; 464,3 – 463,8, 360,4 – 359,5.

Ytterbinerden.

Durch Fraktionierung der Ammondoppeloxalate gelang es AUER VON WELSBACH (*Monatsh. Chem.* **32**, 373 [1911]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **86**, 58 [1914]), das alte Ytterbium, über dessen chemische Eigenschaften wir am besten durch A. CLEVE (*Ztschr. anorgan. Chem.* **32**, 129 [1902]) unterrichtet sind, in 2 Elemente, das Aldebaranium und Cassiopeium, zu spalten. Unabhängig von ihm gelang URBAIN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **145**, 759 [1907]) die gleiche Spaltung durch Fraktionierung der Nitrate in salpetersaurer Lösung. Er gab den neuen Elementen die Namen Neoytterbium und Lutetium.

Yttrium.

Salze und Oxyd der Yttererde sind farblos. Über die Löslichkeit von YCl_3. $Y(NO_3)_3$ und $Y_2(SO_4)_3$ in Wasser s. CREW, STEINERT und HOPKINS (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1556). Das Metall stellten THOMPSON, HOLTON und KREMERS (*Chem. Ztrlbl*; **1926**, I, 3212) durch Schmelzelektrolyse des Chlorids dar. Es löst sich in verdünnten Mineralsäuren. Entzündungstemperatur an der Luft = 470°; *spez. Gew.* = 4,57, *Schmelzp.* 1450 – 1500°. Über Yttriummischmetall vgl. *Chem. Ztrlbl.* **1919**, I, 913; Yttererde ist die stärkste Base unter den Yttererden. Der Nachweis gelingt nur durch das Bogenspektrum, das äußerst charakteristische Linien aufweist. Über das Bogenspektrum s. MEGGERS (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 338). Die Reinigung der Yttererde ist im *Chem. Ztrlbl.* **1917**, I, 623, beschrieben.

Scandium.

Über die Eigenschaften des Scandiums sind wir vorzugsweise durch die Arbeiten von CROOKES (*Ztschr. anorgan. Chem.* **61**, 349 [1900]), R. J. MEYER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **60**, 134 [1908]; **67**, 398 [1910]; **86**, 257 [1914]), F. WIRTH (*Ztschr. anorgan. Chem.* **87**, 1, 9 [1914]) und URBAIN und SARKAR (*Compt. rend. Acad. Sciences* **185**, 593) unterrichtet. Es ist das am stärksten negative Element der seltenen Erden, seine Salzlösungen sind merklich hydrolytisch gespalten und haben große Neigung zur Bildung beständiger Komplexe. Es nähert sich überhaupt in seinem ganzen Verhalten sehr den schwächer positiven 4wertigen Erden, Thor und Zirkon. So ist die Lösung des Ammoniumdoppelfluorids $(NH_4)_3ScF_6$ so stark komplex, daß mit Ammoniak auch beim Kochen kein Hydroxyd gefällt wird. Auch mit Carbonaten und Oxalaten der Alkalien bildet das Scandium komplexe wohldefinierte Verbindungen. Das Sulfat der Scandinerde ist nach MEYER als das Scandiumsalz einer komplexen Scandiumschwefelsäure, $Sc[Sc(SO_4)_3]$ aufzufassen. Mit Kaliumsulfat bildet es ein sehr schwer lösliches Doppelsulfat (s. S. 458), mit Natriumcarbonat ein schwer lösliches Doppelsalz, $Na_8Sc_2(CO_3)_7 \cdot 6\ H_2O$, das zur Trennung von Thor benutzt wird. URBAIN (l. c.) stellte eine Reihe Doppelsalze des Scandiums dar. Das dunkelblaue ScN (*Schmelzp.* 2900° abs.) beschreiben FRIEDERICH und SITTIG (*Ztschr. anorgan. Chem.* **143**, 293), die Scandiumfluoride beschreibt STERLA-BOEHM (*Chem. Ztrlbl.* **1920**, I, 873). Über das Spektrum des Scandiums s. *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I; 338, 819, 1562; sowie *Compt. rend. Acad. Sciences* **181**, 108.

Verwendung der seltenen Erden.

Nachdem im Jahre 1891 AUER VON WELSBACH die Entdeckung gemacht hatte, daß eine Mischung von 99% Thorerde und 1% Cererde einen überaus brauchbaren Glühkörper liefert, der in bezug auf Leuchtkraft und sparsamen Gasverbrauch ein Optimum darstellt, machte sich in kurzer Zeit eine riesige Nachfrage nach den neuen Leuchterden bemerkbar, so daß heute etwa 300 000 *kg* Thornitrat verbraucht werden. Dieses Salz wird aus dem Monazitsand dargestellt, von dem pro Jahr etwa 3300 *t* im Wert von rund 2 Million. M. verarbeitet

werden. Da der Sand neben 5% ThO_2 etwa 60% Ceriterden enthält, so gewinnt man aus diesen 3300 *t* Sand rund 2000 *t* Erdoxyde. Rund 800 *t* davon sind reine Cererde, der übrige Teil setzt sich aus *La, Nd, Pr,* etwas *Sm, Gd, Y* und Erbinerden zusammen.

Für Beleuchtungszwecke werden jährlich etwa 5000 *kg* Cernitrat verbraucht, welche die Industrie den Käufern der Thorsalze unentgeltlich zur Verfügung stellt. Angesichts dieser gewaltigen Überproduktion an seltenen Erden, die sich mit Naturnotwendigkeit aus der Zusammensetzung des Monazitsandes ergibt, suchte man seit Jahren nach neuen Verwendungsmöglichkeiten, und in der Tat hat man die Edelerden auf vielen Gebieten anwenden können; jedoch stehen trotzdem noch große Mengen zur Verfügung.

Reine Salze der Erden sind auch heute noch sehr teuer; dagegen kostet 1 *kg* rohes Cernitrat oder technisches Didymnitrat etwa 1—2 M. bei größeren Bezügen. Für die meisten Verwendungszwecke, z. B. für katalytische Zwecke, genügen diese Mischsalze vollständig; nur die Beleuchtungsindustrie muß ein von farbigen Erden vollständig befreites Cernitrat verarbeiten, da sonst Leuchtkraft und Lichtfarbe der Glühkörper beeinträchtigt werden. Das technische Didymnitrat ist ein Gemisch von *Ce, La,* viel *Nd, Pr,* etwas *Sm, Gd* und Yttererden. Von den weiteren Vorschlägen zur Verwendung von seltenen Erden ist zu erwähnen:

Verwendung der Metalle als pyrophore Legierung s. Ceritmetalle (Bd. **III**, 164). Verwendung der Fluoride, Wolframate u. s. w. der Erden als Füllmaterial für Dochtkohlen: *D. R. P.* 144 463 und 216 800, *Chem. Ztrlbl.* **1910**, I, 214, s. Elektrische Kohlen (Bd. **IV**, 372). Verwendung in der Nernstlampe: *D. R. P.* 104 872, *Chem. Ztrlbl.* **1899**, II, 983.

Verwendung in der Medizin. Das Oxalat der Ceriterden, Cerium oxalicum medicinale, wird als Mittel gegen Vomitus gravidarum benutzt. Über die Wirkung der Cersalze auf das Brechzentrum s. *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1507; **1925**, II, 670. Ceriammonnitrat (intravenös) übt eine hemmende Wirkung auf das Brechzentrum aus (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 128). *Zimmer* bringt die salicylsauren Ceriterden unter dem Namen Dymal in den Handel. Die chemische Fabrik KUNHEIM in Berlin stellt Cersalze der Fettreihe, Ceolatpräparate, her (*Apoth. Ztg.* 28, 92 [1913]). GRENET und DROUIN (*Chem. Ztrlbl.* **1921**, I, 258) erzielen günstige Erfolge mit Salzen der Ceriterden bei Behandlung der Lungentuberkulose. Über Introcid (jodierte Cerverbindung) s. *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 865. Die Pharmakologie der Cersalze ist behandelt von SABURO HARA (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 2176), ferner von MANCINI (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1855). Über die biologische Wirkung des Cernitrates s. *Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 706.

Verwendung bei der Schädlingsbekämpfung. Über Salze der Ceriterden als Mittel zur Schädlingsbekämpfung s. *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 1053. Nach KOTTE (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 535) kann man Cererden als Pflanzenschutzmittel gegen Peronospora verwenden. KENDALL (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 539) empfiehlt Salze der höher molekularen organischen Säuren (wie Ricinolsäure, Linolensäure u. dgl.) mit den Oxyden der Erden als Mittel gegen Insekten, Schimmel, Fäulnis. Cerchinolinchlorhydrat (Verchon) ist ein Desinfektionsmittel (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 1972).

Für photographische Zwecke. A. und L. LUMIÈRE (*Compt. rend. Acad. Sciences* **116**, 574 [1893]) haben die lichtempfindlichen Eigenschaften der Cerisalze für die photographische Technik nutzbar gemacht. Nach ihnen wird ein mit Cerisulfat oder Cerinitrat gelb gefärbtes Papier nach dem Belichten unter einem Diapositiv an den durchsichtigen Stellen entfärbt, d. h. zu Cerosalz reduziert. Nach dem Behandeln mit Phenol entstehen dann graue Farbtöne, mit α-Naphthylamin blaue und mit Sulfanilsäure rote Töne. Jedoch hat sich das Verfahren nicht eingeführt. Auch als Abschwächer photographischer Negative, der nach EDER (Photogr. Korresp., Wien **1900**, 475) sehr gleichmäßig und zuverlässig wirkt, kann nach LUMIÈRE und SEYEWETZ (*D. R. P.* 123 017; *Chem.-Ztg.* **1900**, Rep. 80) eine 10%ige schwachsaure Lösung von Cerisulfat benutzt werden. Die Nitrate der Erden und des Thors haben sich in Verbindung mit Magnesiumpulver als äußerst brisantes und wirksames Blitzlichtpulver für photographische Zwecke sehr bewährt. Jährlich werden etwa 4000 *kg* Nitrate für diese Zwecke verwendet.

Als Oxydationsmittel. Nach R. FÖRSTER (*Ztschr. Elektrochem.* **9**, 634 [1903]) ist Cerisulfat ein brauchbares technisches Oxydationsmittel, da es ein hohes, der Übermangansäure naheliegendes Oxydationspotential besitzt. Eine Cerisalzlösung verhält sich so, als wenn sie an Sauerstoff übersättigt

wäre, da das Oxydationspotential des Ceriions höher liegt als das des Sauerstoffs. E. BAUER und A. GLÄSSNER (*Ztschr. Elektrochem.* **9**, 534 [1903]) haben das elektromotorische Verhalten der Oxyde des Cers genau bestimmt.

Nach dem *D. R. P.* 152 063 (*Chem. Ztrlbl.* **1904**, II, 71; vgl. auch *Chem. Ztrlbl.* **1921**, I, 826) der *M. L. B.* wird z. B. Anthracen durch anodische Oxydation bei Gegenwart von Cerosulfat in 20%iger Schwefelsäure ($T = 90^0$, $V = 2{,}8-3{,}5$, $A = 5$) quantitativ zu Anthrachinon oxydiert. Naphthalin gibt bei dieser Behandlung Phthalsäure, Phenanthren liefert Benzoesäure. MARGOSCHES (*Journ. prakt. Chem.* **70**, 129 [1904]) empfiehlt die Ceriterdenoxyde an Stelle von Nitrobenzol bei der SKRAUPschen Chinolinsynthese. DITZ (*Chem.-Ztg.* **1905**, 581) wendet sie bei der Oxydation des Naphthalins zu Phthalsäure in schwefelsaurer Lösung an. S. auch KENNETH und RIDEAL (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 2560). Jedoch haben alle diese Vorschläge keinerlei praktische Erfolge gezeitigt. Das gleiche gilt für die Versuche AUERS VON WELSBACH, die große Oxydationsfähigkeit des Cers zu einem billigen und leistungsfähigen Akkumulator zu benutzen (*E. P.* 21566 [1901]; *Ztschr. Elektrochem.* **1902**, 293). Die Kette, welche AUER anwendete, setzte sich zusammen aus: *Zn* (Zinksulfat), *Hg* (Cero-Cerisulfat), Kohle.

Als Kontaktsubstanz. HÖLBLING und H. DITZ (*D. R. P.* 142 144; *D. R. P.* 149 677) wenden die rohen Ceriterdenoxyde bei Darstellung von SO_3 und Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren an. Nach DITZ und MARGOSCHES (*D. R. P.* 150 226) kann man beim Überleiten von Luft und Chlorwasserstoff über eine auf etwa 400° erhitzte, aus den Chloriden der Ceriterden bestehende Kontaktmasse Chlorgas gewinnen. Auch bei der Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen hat man Ceriterden in Form von Oxyd, Carbid und Nitrid angewendet, ohne jedoch die günstigen Wirkungen des Urans zu erreichen (vgl. WHITEHOUSE, *D. R. P.* 202 350; MENEGHINI, *Chem. Ztrlbl.* **1913**, I, 1393; BARBIERI, *Chem. Ztrlbl.* **1907**, I, 1529; JOB, *Chem. Ztrlbl.* **1903**, I, 433; BEKK, *B.* **46**, 2574 [1913]). Alle diese Vorschläge haben zu keiner technischen Verwendung geführt. Bei der Mikroelementaranalyse wird CeO_2 als Kontaktsubstanz mit bestem Erfolge verwendet (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1868).

Als Beizen in der Färberei finden Cersalze eine gewisse Verwendung Nach WITT ist das Cer als Beize für die Farbstoffe der Alizaringruppe sehr gut geeignet. WITT (*Chemische Ind.* **19**, 156 [1896]) stellt zuerst ein Natriumdoppelnitrat her, druckt dieses, passend verdickt, auf das Gewebe und läßt das getrocknete Gewebe eine siedende Sodalösung passieren. Dadurch entsteht ein unlösliches Cerdoppelcarbonat, das mit Alizarinfarbstoffen seifenechte Färbungen gibt. Alizarin liefert ein violettstichiges Bordeaux, Anilinschwarz ein mattes Dunkelblau, Galloflavin ein gelbliches Braun u. s. w. Auch eine blauviolette Cerdampffarbe wurde erhalten, wenn man dem gewöhnlichen Alizarindruckrot an Stelle von essigsaurer Tonerde eine Lösung des obenerwähnten Doppelsalzes in 40%iger Essigsäure zusetzte und nach Aufdruck dämpfte. Nach den Versuchen von WAGNER und MÜLLER (*Chem. Ztrlbl.* **1903**, II, 642) geben Didymnitrat, Ceri- und Ceroammoniumnitrat mit Alizarinfarbstoffen waschechte Färbungen. KOSSMANN (*D. R. P.* 97525) kocht das Gewebe mit einer Ceriterdenlösung und behandelt nach dem Trocknen mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung. Cersalze geben gelbe bis braune, Lanthan- und Didymsalze, je nach dem Cergehalt, heller bis dunkler braune Töne.

Zur Mineralgerbung eignet sich nach GARELLI (*Chem. Ztrlbl.* **1907**, I, 197) besonders das Ceriammoniumnitrat, da es beim Gerben leicht Sauerstoff abgibt; jedoch hat es hierfür in der Technik keinerlei Eingang gefunden.

Verwendung als Erdfarben und Porzellanfarben. Gläser. Infolge der charakteristischen Färbung der Oxyde und Peroxyde der Erden kann man sie direkt als Erdfarben benutzen. Nach dem *D. R. P.* 117 665 geben die durch Glühen zersetzbarer Praseodymsalze gewonnenen schwarzbraunen Oxyde eine gutdeckende Erdfarbe. Nimmt man die rohen Ceriterdenoxyde, so erhält man braunrote Töne. Die Superoxyde der Erden, mit Leinölfirnis verrieben, sollen nach KOSSMANN (*D. R. P.* 93854) eine wirksame Rostschutzfarbe geben.

Mehr Beachtung fanden die Versuche, Oxyde und glühbeständige Salze der Erden als Porzellanfarben zu benutzen. Nach MUTHMANN und HERAMHOF (*A.* **355**, 148 [1907]) eignen sich besonders die Phosphate der Erden zu diesem Zweck. Cermolybdat liefert eine hellblaue, Certitanat eine leuchtend gelbe Farbe, Praseodymphosphat ein schönes Lauchgrün und Neodymphosphat ein frisches Rosenrot. Sämtliche Verbindungen sind im Scharffeuer, ohne zu fließen, beständig. Neodymoxyde, mit etwas Neodymphosphat vermischt, sind als Unterglasurfarben für Glasmalerei sehr geeignet (VON OEFERLE, *Chem. Ztrlbl.* **1920**, II, 801). CeO_2 dient als Emaillezusatz (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1010). Über cerhaltige Gläser s. HEINRICHS und JAECKEL (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 2704).

Nach DROSSBACH (*D. R. P.* 103 441) kann man durch Zusatz bestimmter Mengen von Neodym- und Erbinsalzen die grüne Färbung des gewöhnlichen Glasflusses aufheben. Gibt man mehr Didymsalz zur Glasmasse, so erhält man nach SCHOTT sowie nach GLINZER (*Ztschr. angew. Chem.* **1894**, 743) blaue Gläser, die im Spektroskop die Absorptionsbanden des Didyms aufweisen. Cerdioxyd erteilt dem Glas eine schöne gelbe Färbung.

Verschiedenes. Über die Phosphorescenzeigenschaften der seltenen Erden in Erdalkaliphosphoren s. TOMASCHEK, *Ann. Physik.* [4] **75**, 561. — Über die Verwendung der Cersalze zum Reinigen der rohen Salicylsäure (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 806) s. *D. R. P.* 437 924 der DEUTSCHEN GASGLÜHLICHTGESELLSCHAFT. — Über Yttriumhydroxyd als hervorragendes Adsorptionsmittel s. KLEE-

BERG (*Kolloid-Ztschr.* 38, 226). – Lanthansalze zur Seidenbeschwerung: *D. R. P.* 411 265, 373 771, 336 332, 337 182. – Metallfäden der Metalle der Cergruppe zur Beseitigung von Gasresten in hochevakuierten Behältern (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 1500).

Literatur: C. RICHARD BÖHM, Die Darstellung der seltenen Erden. Leipzig 1905; Das Gasglühlicht. Leipzig 1905; Die Fabrikation der Glühkörper für Glasglühlicht. Halle 1910; Die Verwendung der seltenen Erden. Leipzig 1913; *Chemische Ind.* **1913**, 120, 153, 189, 232; *Chem.-Ztg.* **1915**, 875. – R. J. MEYER in ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie. Bd. III, 1. 1906. – R. J. MEYER und O. HAUSER, Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren; Sammlung: „Die chemische Analyse", herausgegeben von B. M. MARGOSCHES, Bd. XIV, XV. Stuttgart 1912. – S. J. LEVY, The rare earth. New York 1915. – H. KELLERMANN, Die Ceritmetalle und ihre pyrophoren Legierungen. Halle 1912. – GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Aufl., VI, 1.

Fritz Wirth.

Erdfarben. In der Natur finden sich gewisse Mineralien, deren morphologische Beschaffenheit und farbiges Aussehen sie geeignet machen, als Körperfarben zu dienen. Hierbei wird vorausgesetzt, daß die mechanische Zerkleinerung des Minerals ohne besondere Schwierigkeit bis zur äußersten Feinheit getrieben werden kann und daß das Mineral in erheblichen Mengen in einem gewissen Zustande der Reinheit, also wenig durchsetzt durch Gangart und fremde Mineralien, gefunden und gewonnen wird. Es soll ferner der Farbton einigermaßen gleichmäßig sein. Derartige Mineralienlager gibt es verstreut in allen Erdteilen, und ihre bergmännische Ausbeutung wird in zahlreichen mehr oder minder bedeutenden Betrieben ausgeführt. Das aus den Gruben geförderte Rohprodukt bezeichnet man als Farberde, die daraus bereitete Körperfarbe als Erdfarbe.

Solche Farberden werden in zweierlei morphologischer Form gewonnen; entweder in einem amorphen, mehr oder minder erdigen, weichen, tonartigen Zustande, der eine Verarbeitung zu großer Feinheit sehr erleichtert, oder in krystallinischer, d. h. harter, spröder Form. Nach diesem Zustande muß sich nun natürlich die Aufbereitung richten, d. h. der Weg der Behandlungsweise, welchen die rohe Farberde durchlaufen muß, um eine brauchbare Erdfarbe zu werden; er ist naturgemäß ein ganz anderer, wenn es sich um weiches, amorphes Material handelt, als wenn ein harter, krystallinischer Rohstoff gefördert worden ist. Von dieser Beschaffenheit ist natürlich auch die Wertbestimmung der gewonnenen Farberden mit abhängig. Denn während amorphe, weiche Erden nur einer kurzen und wenig Apparatur beanspruchenden Behandlung bedürfen, erfordert die Bearbeitung der harten Erden oft einen längeren Fabrikationsprozeß, bei dem kostspielige Apparate und umständliche und zeitraubende Verfahren notwendig werden. Weitere Momente, welche für die Wertbeurteilung einer Farberde maßgebend sind, sind der Umfang des Lagers und die mehr oder minder bequeme Abbaufähigkeit, die Gleichmäßigkeit, Tiefe, Ausgiebigkeit und Deckvermögen des Farbtons sowie die An- oder Abwesenheit fremden Gesteins und der Gehalt an Feuchtigkeit (Wasser). Gegenüber der Einwirkung des Lichtes und der Atmosphärilien sind die Erdfarben fast ausnahmslos von vollkommener Unempfindlichkeit.

Allgemeine Prüfungsmethoden. Ein zuverlässiges Urteil über alle diese Fragen wird man sich also zu bilden versuchen müssen, wenn es sich darum handelt, zu entscheiden, ob ein natürliches Lager von Farberden die Ausbeutung lohnt. Zu diesem Zweck bereitet man sich zunächst ein möglichst zuverlässiges Durchschnittsmuster des gefundenen Materials, indem man von einer größeren Anzahl verschiedener Stellen und Tiefen des Lagers je eine Probe entnimmt, alle diese Proben auf einen großen, einen bis mehrere Kubikmeter fassenden Haufen zusammenwirft und, nach dem oberflächlichen Zerkleinern größerer Brocken, durch wiederholtes Umschaufeln möglichst innig mischt. Glaubt man eine nach Möglichkeit gleichartige Mischung erhalten zu haben, so breitet man das Material in einer flachen Schicht aus und teilt die Menge in 6, 8 oder 10 Teile, mittels der Schaufel ab. Von jedem Teil wird nun wieder eine Probe entnommen, alle Proben gemischt und wieder in einer Schicht ausgebreitet und zerteilt. In dieser Weise verfährt man noch 3–4mal – auch öfter, je nach der Größe der ursprünglichen Probemenge – und erhält dann schließlich eine Restmenge, die man als ein zuverlässiges Durchschnittsmuster nun der weiteren Prüfung unterwerfen kann.

Von dem frischen Probematerial wird man zunächst eine Bestimmung des Feuchtigkeitgehalts ausführen, welche immer für die Bestimmung des Preises von Wichtigkeit ist. Da das Rohmaterial meistens, bevor es zur Verarbeitung gelangt, im freien längere oder kürzere Zeit lagert, so ist zu unterscheiden zwischen der Grubenfeuchtigkeit, welche der Farberde beim Fördern aus

der Grube an sich anhaftet, und der Feuchtigkeit, welche während des Lagerns in Schnee und Regen etwa noch weiter aufgenommen wird. Lagert die Erde im Sommer an trockener Luft, so wird unter Umständen die Feuchtigkeit abnehmen. Es ist also von Wichtigkeit, derartige Bestimmungen wiederholt mit verschiedenen frischen Förderungen vorzunehmen.

In einer zweiten Untersuchung sucht man festzustellen, wie hoch der Gehalt der Erde an brauchbarer Farbe ist. Wenn ein weiches, toniges Material vorliegt, welches nur durch wenig Sand und kleine Steine verunreinigt ist, so kann man sich darauf beschränken, eine lufttrocken gewogene Probe durch ein feines Gazesieb zu treiben und das Gewicht des Gesiebten und des Rückstandes festzustellen. Im allgemeinen wird man aber diese Probe durch einen Schlämmprozeß im kleinen ausführen, nachdem man die Probemenge einigermaßen fein pulverisiert hat. Man schüttet die gewogene Menge in ein Glas, gießt Wasser darüber und rührt so lange um, bis alles Feinpulverige suspendiert ist, läßt dann kurze Zeit stehen und gießt das Aufgeschlämmte in ein zweites Glas. In diesem findet die gleiche Behandlung statt, und der suspendierte Anteil wird wiederum abgegossen; in dieser Weise verfährt man in noch 2–3 weiteren Gläsern, wobei man sorgfältig vermeidet, die am Boden abgelagerten Unreinlichkeiten mit überzuschütten. In dem letzten großen Glase werden die sämtlichen Suspensionen gesammelt und in den Schlämmgläsern die Bodensätze so lange noch mit Wasser übergossen und umgerührt, als sie noch farbige Suspensionen abgeben. Bleibt das Wasser ungefärbt, so werden die Gläser entleert, die Rückstände gesammelt und getrocknet und ihr Gesamtgewicht bestimmt. In dem letzten Sammelgefäß läßt man das Wasser vollkommen klären, gießt es dann ab und sammelt den Schlamm auf einem Filter, trocknet und wägt. Auf diese Weise gewinnt man Zahlen, welche das ungefähre Verhältnis von brauchbarer trockener Erdfarbe zu unbrauchbaren Verunreinigungen angeben und gleichzeitig auch die Ausbeute trockener Erdfarbe aus der rohen Farberde erkennen lassen.

Die krystallinischen steinigen Materialien, welche sich schwer zerkleinern lassen, werden stark erhitzt und dann durch Einwerfen in kaltes Wasser „abgeschreckt". Auf diese Weise wird eine Veränderung ihrer Struktur erzielt, welche eine leichtere Bearbeitung zuläßt. Die Mineralien werden mürbe, zerfallen leicht und lassen sich leichter pulverisieren. Die Erhitzung bewirkt aber auch noch andere Veränderungen, von denen in der Erdfarbenbereitung Gebrauch gemacht wird. Die Glühhitze bewirkt eine chemische Änderung mancher Farberden, welche eine tiefere Tönung der Farbe zur Folge hat, und andererseits besitzen die geglühten Erdfarben eine stärkere Deckfähigkeit. Neben der vorstehend erörterten Prüfung, welche sich auf die Beurteilung der Reinheit und Brauchbarkeit des geförderten Materials erstreckt, um dadurch einen Maßstab für die Rentabilität der Aufarbeitung zu gewinnen, kommen chemisch-analytische Methoden kaum oder doch nur ganz selten zur Ausführung. Sie werden dann nach dem üblichen analytischen Gange vorgenommen.

Auch die Untersuchung der fertigen Farbprodukte geht nur selten über Prüfungen hinaus, welche sich auf den rein praktischen Wert des vorliegenden Farbmaterials erstrecken; nur in den Fällen, wo man auf die Anwesenheit fremder künstlicher Körperfarben oder Farbstoffe prüfen will, welche unter Umständen die Ausgiebigkeit oder Widerstandsfähigkeit der reinen Farben beeinträchtigen können, kommen chemisch-analytische Untersuchungsmethoden in Betracht. Bei reichlichem Tongehalt spricht man von fetten, wenn Kalkgehalt vorherrscht, von mageren Farberden.

Allgemeine Verarbeitungsmethoden. Aus dem Gange der Prüfung lassen sich bereits im allgemeinen die einzelnen Verfahren erkennen, welche die Farberden auf dem Wege ihrer Aufarbeitung zu durchlaufen haben. Die rohe Farberde wird in lufttrockenem Zustande zunächst zerkleinert, zu welchem Zweck, je nach der Härte und Sprödigkeit, verschiedene Apparate Verwendung finden. Es folgt dann der Schlämmprozeß, welcher große und zahlreiche Bottiche erfordert. Gewisse Farberden werden dem Calcinierungsprozeß unterworfen, welcher in großen Öfen stattfindet, die für dauernd ununterbrochenen Betrieb eingerichtet sein müssen, um eine rationelle Ausnutzung des Feuerungsmaterials zu gestatten.

Die fertigen Erdfarben werden dann nach dem Auswaschen unter offenen Schuppen im Freien oder in mit Luft- oder Dampfheizung versehenen Räumen auf Horden getrocknet und schließlich noch einmal pulverisiert, gesiebt und gesichtet. Auf die besonderen Arten ihrer fabrikatorischen Behandlung wird bei den einzelnen Erdfarben eingegangen werden.

Es ist leicht verständlich, daß ein Naturprodukt, wie die farbigen Erden es sind, nicht immer bei jeder Förderung aus verschiedenen Schichten einer Grube in gleicher Güte, Tönung und Tiefe, d. h. Ausgiebigkeit der Färbung, gefunden wird. Die Differenzen sind vielmehr oft recht groß, und es muß daher durch Mischung in vielen Fällen erst die richtige, durch Standardproben festgelegte Tönung der fertigen Ware hervorgebracht werden. Im allgemeinen handelt es sich dabei um Mischungen von Erdfarben verschiedener, getrennt aufgearbeiteter und aufbewahrter Produktionsgänge. In besonderen Fällen werden den Erdfarben aber auch künstliche Mineralfarben, zuweilen auch Farblacke oder Teerfarbstoffe zugesetzt, und man spricht dann von „geschönten" Erdfarben. Der Mischprozeß

wird dann meistens mit dem Pulverisieren und Sichten verbunden. Das erwähnte „Schönen“ der Erdfarben ist übrigens nur ein Notbehelf, der selten zur Anwendung kommt und den man aus leicht begreiflichen Gründen, soweit nur immer möglich, vermeidet. Denn das Material, mit dem in solchen Fällen die Erdfarben gemischt werden, ist ausnahmslos erheblich teurer als die Erdfarben selbst und als deren Verkaufspreis. Im Grunde ist also mit dem Schönen der Erdfarben meistens auch eine qualitative Verbesserung verbunden, und nur in den seltenen Fällen, in denen man Nuancierungen mit Teerfarbstoffen vornimmt, geht die Qualität insofern zurück, als die Lichtbeständigkeit geringer wird.

Bearbeitung der Farberden zur Überführung in Erdfarben.

1. Das Schlämmen. Das Prinzip des Schlämmprozesses, wie er zur Vorprüfung im Laboratorium ausgeführt wird, ist bereits geschildert. Im Betriebe treten an die Stelle der Gläser große Bottiche aus Holz oder Eisen, welche zuweilen mit maschinell betriebenen Rührwerken versehen sind. Diese Bottiche sind terrassenförmig so nebeneinander aufgestellt, daß der Inhalt des höherstehenden Bottichs durch eine am oberen Rande angebrachte Öffnung mittels einer Rinne in den tieferstehenden Bottich ablaufen kann. Man nimmt das Schlämmen auch in großen muldenartigen Gefäßen mit Rührvorrichtung vor.

Während man mehlig oder pulverig geförderte Farberden kaum einer weiteren Zerkleinerung für den Schlämmprozeß zu unterwerfen braucht, werden krystallinisch gewonnene Produkte erst in einer Naßmühle behandelt, um sie zu einem so feinen Korn zu verarbeiten, daß der Schlämmprozeß wirksam durchgeführt werden kann. Eine solche Naßmühle zeigt Abb. 277.

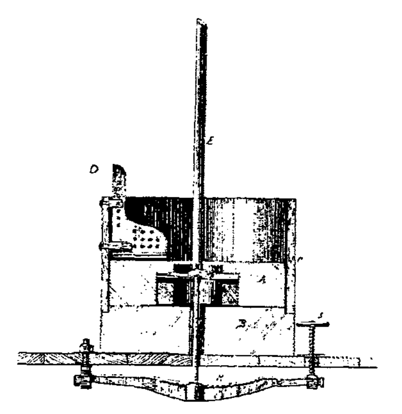


Abb. 277. Naßmühle.

Der Läufer *A* ruht freischwebend auf der vertikal verstellbaren Achse *E*, welche durch das Handrad *S*, das auf den Richtbügel *R* wirkt, eingestellt werden kann. Auf dem festliegenden Bodenstein *B* ist der Bottich *C* wasserdicht aufgesetzt. Die Achse *E* wird durch ein Kammrad in Bewegung gesetzt. *D* ist der sog. Schütze, ein durchlöchertes starkes Brett, welches bei der rotierenden Bewegung den kreisförmigen Gang der Flüssigkeit bricht und dadurch das im Wasser suspendierte feste Material zwischen Läufer und Bodenstein treibt. In immer sich erneuerndem Kreislauf des Mahlgutes in dem Mahlgang ist sehr bald eine so feine Verteilung erzielt, daß der Inhalt des Apparats in den ersten Schlämmbottich abgelassen werden kann, wobei man ihn ein Sieb passieren läßt, um grobe Verunreinigungen, Holz, Stroh, zurückzuhalten.

Aus dem Naßmahlgang leitet eine Rinne von etwa 20—30 *cm* Höhe — je nach Größe der Anlage — das Schlämmgut in den ersten Bottich, der etwa $^1/_2$ *m* tiefer als der Naßmahlgang aufgestellt ist. Man spült mit Wasser den Mahlgang so lange aus — unter fortwährendem Gange des Läufers —, bis reines Wasser abläuft. Dann stellt man ab, beschickt den Mahlgang von neuem und setzt diese Operationen fort, bis der erste Bottich gefüllt ist. In ihm wird sich nun der gröbere Anteil des Mahlgutes auf dem Boden ablagern, während die feineren Anteile jedesmal, wenn eine neue Entleerung aus dem Mahlgang in den Bottich I stattfindet, mit dem wiederum durch eine Rinne in den tiefer stehenden Bottich II ablaufenden Wasser in diesen mit hinübergeschlämmt werden. Nach Füllung des zweiten Bottichs wiederholt sich dasselbe Spiel mit einem dritten, zuweilen auch mit einem vierten Bottich, wobei das Schlämmgut, je weiter es getrieben wird, immer feiner ausfällt. Der Naßmahlgang muß natürlich öfter von den zurückbleibenden Verunreinigungen und Rückständen gereinigt werden. Bei Anwendung der Naßmühle sind die Botticbe nicht mit einem Rührwerk ausgestattet. Diese kommen nur da in Anwendung, wo es sich um die Trennung feiner loser Anteile von grobem Material handelt, wie bei Eisenmennigen, Kiesabbränden u. s. w. Die Rührwerke können in diesem Fall horizontal oder vertikal gelagert sein.

Die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der geschlämmten Erdfarben bedingen auch entsprechend abweichende Behandlungsweisen bei diesen Arbeiten. Sehr leichte Erden setzen sich langsam ab und bilden einen lockeren, schlammigen Farbbrei, während schwere Sorten schnell und zu einem festen kompakten Bodensatz niedergehen. Diese letzteren Eigenschaften des abgesetzten Farbbreies sind für seine weitere Behandlung von Wichtigkeit. Nach Beendigung des Schlämmprozesses werden die vom überstehenden, geklärten Wasser getrennten, abgesetzten Farbbreimassen den Bottichen entnommen und getrocknet. Spezifisch schwere Erdfarben bilden einen so festen Farbkuchen, daß dieser ohne weiteres entnommen und in die Trockenanlage geschafft werden kann. Weichere und schleimigere Breie müssen in Beuteln gesammelt, abgetropft und gepreßt werden oder werden durch Filterpressen getrieben, deren Kammern dann ein fester Kuchen entnommen werden kann. Größere Anlagen sammeln den Farbbrei auch in Gruben, sog. Sümpfen. Die moderne Farbenfabrikation hat den Schlämmprozeß erheblich vereinfacht, indem sie mit nicht vielen, aber sehr großen Bottichen arbeitet, aus denen das Schlämmgut direkt in Filterpressen, neuerdings auch in Saugzellen-Trommelfilter und aus diesen automatisch in die Trockenanlage befördert wird.

2. *Das Trocknen.* Beim Trocknen der roh geförderten Farberden kommt die Beseitigung nur geringerer Wassermengen in Betracht. Man kann dazu im Sommer sehr gut die Sonnenwärme benutzen, indem man das Material in offenen, nur überdachten Schuppen ausbreitet und der Wärme und dem Luftwechsel das Trocknen überläßt. Für die feuchte und kältere Jahreszeit bedient man sich vorteilhaft der sog. Trockendielen. Es sind dies schuppenartige Gebäude, deren Fußboden von etwa 30 *cm* breiten und tiefen Kanälen durchzogen ist, welche dicht mit eisernen Platten zugedeckt sind. Von einer tiefer gelegenen Feuerstelle werden die Heizgase durch diese Kanäle geleitet, welche sich in einem Sammelkanal vereinigen, der in eine Esse führt. Auf der so geheizten Trockendiele werden die Farberden getrocknet, indem sie öfters umgeschaufelt werden. Zum Heizen der Trockendielen kann man auch die abgehenden Heizgase aus anderen Feuerstellen (Dampfkessel, Calcinieröfen u. s. w.) praktisch verwerten. Das Trocknen geschlämmter Erdfarben in Kuchen- oder Breiform wird man nur in seltenen Fällen auf einer solchen Trockendiele durchführen können; man wird vielmehr rationellere Trockenvorrichtungen zu Hilfe nehmen, welche die heutige Technik in sehr reicher Auswahl bietet.

Die gebräuchlichste Form ist die der Trockenkammern, d. s. abgeschlossene Räume, welche durch eine Zentralheizanlage mit Dampf oder heißer Luft Tag und Nacht auf etwa 50° erwärmt werden. In diesen Räumen sind Gestelle, sog. Horden, errichtet, in welche die auf Trockenplatten in einer dünnen Schicht ausgebreiteten Farbmassen hineingeschoben werden. Durch natürliche oder künstliche Ventilation wird in den geheizten Kammern ein steter Luftwechsel unterhalten, wodurch der Trockenprozeß lebhaft unterstützt wird. Bei den sog. Trockenkanälen wird eine Anzahl Karren, die als fahrbare Trockenhorden mit Farbe beschickt sind und auf Schienen laufen, in einen gemauerten Kanal eingeführt und langsam in ihm vorwärts bewegt. Ein Strom heißer, trockener Luft kommt ihnen entgegen und wirkt auf das Farbmaterial so ein, daß es am Ende des Kanals trocken herauskommt. In den Trockenmulden wird das Trockengut in einer halbrunden, doppelwandigen, geheizten, längeren Rinne durch eine Transportschnecke fortbewegt und verläßt die Rinne am Ausgangsende vollkommen getrocknet. Die geheizten Trockenschränke arbeiten mit Luftverdünnung, indem ein Exhaustor andauernd die Luft aus den Schränken heraussaugt, während trockene vorgewärmte Luft unten in die Schränke eintritt (Turbotrockenschränke). Auch die neueren Großflächenwalzentrockner finden Anwendung.

Alle diese Trockenvorrichtungen sind an sich für die Erdfarben brauchbar; es ist nur darauf zu achten, daß die Erhitzung nicht zu hoch wird, da gewisse Erd-

farben (Ocker, Umbra) schon bei längerer trockener Erhitzung auf verhältnismäßig niedrige Temperatur ihre natürliche Färbung verändern.

3. Das Zerkleinern (Mahlen, Sieben, Sichten). Je nachdem, ob es sich um harte, spröde oder um weiche, pulverige Erden handelt, ist die Zerkleinerung komplizierter oder einfacher. Mineralien, welche sehr hart und krystallinisch beschaffen sind, z. B. Schwerspat, Eisenstein, Schiefer, müssen einer Vorzerkleinerung unterworfen werden. Zu diesem Zweck bedient man sich der Brechmaschinen, wie sie in Bd. **II**, Abb. 12, veranschaulicht sind.

Auch Pochwerke finden, wenn auch seltener, für die Zwecke der Vorzerkleinerung Verwendung, die ähnlich konstruiert sind, wie das in Bd. **I**, Abb. 247 veranschaulichte.

Ferner sind hier die Schleudermühlen oder Desintegratoren zu nennen; andere Zerkleinerungsapparate sind die sog. Kegel- und Glockenmühlen, die eingehend unter Zerkleinerung abgehandelt werden.

Die weitere, feinere Vermahlung erfolgt auf Kollergängen. Bei diesen wirken zwei große schwere Mahlsteine auf eine Sohlplatte und zerreiben durch die wiederholte Vermahlung das Material zu feinstem Pulver. Die Mahlsteine (Läufer) können entweder angetrieben werden und über die festliegende Sohlplatte im Kreise herumlaufen, oder sie werden, wie bei den Rollquetschen, durch die unter ihnen sich drehende Sohlplatte in rotierende Bewegung gesetzt.

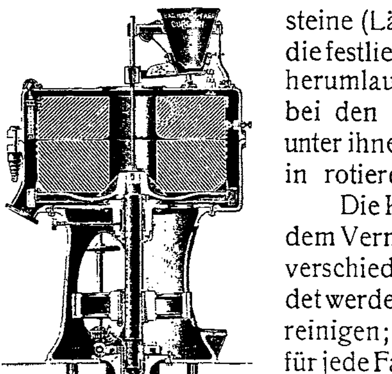


Abb. 278.
Unterläufermahlgang.

Die Kollergänge können neben dem Vermahlen auch zum Mischen verschiedener Farbsorten verwendet werden. Sie sind umständlich zu reinigen; es empfiehlt sich daher, für jede Farbengruppe einen besonderen Kollergang zur Verfügung zu haben. Man baut Kollergänge für ganz kleine Mengen und daneben andere in solcher Größe, daß sie 100 *kg* und mehr Farbe auf einmal fassen und verarbeiten können.

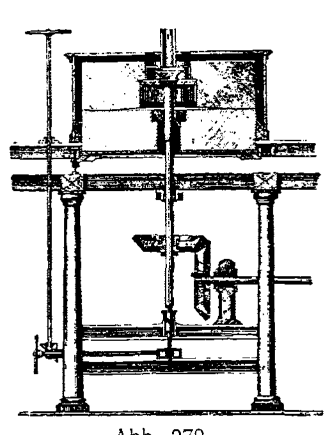


Abb. 279.
Oberläufermahlgang.

Die Trommel- oder Kugelmühlen sind faßartige, in einem Bock gelagerte Apparate, welche freiliegend auf Laufschienen oder durch eine durchlaufende Welle in langsame Rotation versetzt werden. Sie werden mit dem Mahlgut und harten Steinen oder Stahlkugeln beschickt, und diese letzteren zerreiben die Farbe während des Ganges der Trommel zu staubfeinem Pulver (vgl. auch Zerkleinerung sowie Bd. **I**, 765, Abb. 250, 251).

Zum Feinmahlen dienen die Stein- oder Mahlgänge, deren Wirkung auf einer andauernden und wiederholten Verreibung des Mahlgutes zwischen 2 runden Steinen besteht. Man unterscheidet Unterläufermahlgänge, bei welchen der obere Stein feststeht, aber vertikal verstellbar ist und der untere Stein rotiert (Abb. 278), und Oberläufermahlgänge mit der umgekehrten Einrichtung (Abb. 279). Das Mahlgut wird durch einen Trichter durch den oberen Stein zwischen die mahlenden Steinflächen gebracht und durch die Rotation der Steine allmählich vorgeschoben; es fällt dann in den die Steine umgebenden bottichartigen Umbau und wird durch eine seitliche Öffnung entleert.

Die letzte Auslese der allerfeinsten Anteile des Farbpulvers wird durch die Sichtmaschinen bewirkt. Bei den Zentrifugalsichtmaschinen (Abb. 280) wird das Farbpulver durch einen langen, runden oder 6- und 8kantigen Zylinder

getrieben, dessen Wände aus Metall- oder Stoffgaze bestehen. Durch eine Schleudervorrichtung wird das Farbpulver gegen die Gaze geworfen; die feinsten Teile passieren das Gewebe, während die gröberen Anteile den Zylinder an seinem offenen Ende verlassen. Um ein Verstopfen des Gazegewebes zu verhüten, wird der Zylinder durch eine Rüttelvorrichtung in andauernder Erschütterung erhalten. Bei den Plansichtmaschinen (Abb. 281) sind zwei oder mehr Siebe horizontal übereinander angeordnet. Durch eine Verteilungsvorrichtung wird das Siebgut auf das obere Sieb verteilt aufgebracht und durch die rotierende Bewegung des Siebes auf diesem hin und her bewegt, wobei es die feineren Anteile durch die Maschen abgibt. Durch das weiter aufgegebene Material wird das erste vom oberen Sieb verdrängt und fällt über den Rand auf das darunter gelegene, auf dem es während des Siebens von außen nach innen getrieben wird und durch die Mitte auf das dritte Sieb oder in das Aufnahmegefäß gelangt. Das feine Siebgut fällt durch das Gewebe auf einen darunter angebrachten Sammelboden und wird in einem Sammelgefäß aufgefangen.

Von den Zerkleinerungsmaschinen ist hier natürlich nur eine Auswahl typischer Vertreter angeführt worden; in der Praxis sind diese Maschinen in der verschiedensten Weise ausgestaltet und vervollkommnet worden, wobei auch auf die abweichenden Eigenschaften der verschiedenen Mineralien in ihrer äußeren physikalischen Beschaffenheit Rücksicht genommen ist. Denn so einfach die Operationen der gröberen Zerkleinerung verlaufen, so schwierig ist oft das Erzielen einer feinstpulverigen Farbe, und ganz besonders dem Sichtprozeß setzen manche Produkte einen fast unüberwindlichen Widerstand entgegen.

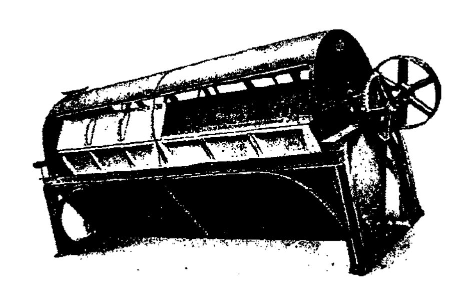


Abb. 280. Zentrifugalsichtmaschine.

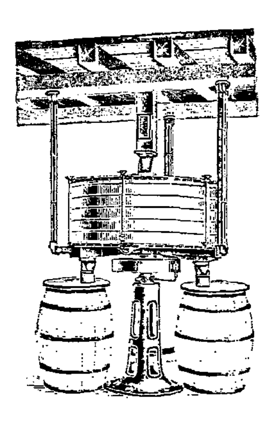


Abb. 281. Plansichtmaschine.

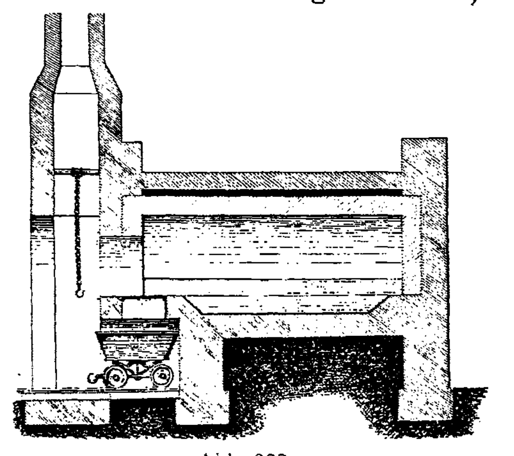
4. Das Brennen, Calcinieren. Der Calcinierprozeß der Erdfarben besteht in einer starken Erhitzung bis zum Glühen und hat den Zweck, bei dem Glühprodukt Veränderungen des Aussehens und der Molekularform des Rohproduktes zu erzielen; daneben findet auch noch eine Zerstörung etwa anhaftender organischer und das Austreiben flüchtiger Bestandteile (Wassergehalt) statt.

Die Änderung der Molekularform äußert sich in einer mehr oder weniger bedeutenden Verdichtung der Materie, durch die der Erdfarbe ein erhöhtes Deckvermögen gegenüber dem Rohmaterial verliehen wird. Dieser Zustand ist wahrscheinlich durch das Austreiben des Hydratwassers bedingt, was ein Zusammenziehen, eine größere molekulare Annäherung der Teilchen zur Folge hat. So gewinnen z. B. Schwerspat und gewisse Eisenoxyde ganz erheblich durch das Glühen an Deckvermögen, und mit dieser Erscheinung ist die weitere verbunden, daß die calcinierten Mineralien ein höheres *spez. Gew.* annehmen. Die Veränderung des Aussehens besteht in einer Variation des Farbtons, welche wohl auch mit den molekularen Veränderungen zusammenhängen mag, wesentlich aber wohl auf den chemischen Umsetzungen beruht, welche der Glühprozeß hervorruft. So z. B. wird Eisenoxydhydrat in Eisenoxyd übergeführt und dadurch dunkler.

Zum Brennen der Erdfarben wendet man sog. Flammöfen an; ein solcher ist in Abb. 282 im Längsschnitt dargestellt.

Die flache Herdsohle eines solchen Ofens wird von beiden Seiten erhitzt, wo längs der ganzen Sohle vertieft liegende Feuerstellen angeordnet sind, die ihre Flammen über die eingebrachte Farberde hinwegstreichen lassen. Die Sohle ist durch ein starkes Gewölbe überdeckt, welches die Flammen zusammenhält und die Hitze auf das Brenngut niederdrückt. Von der Vorderseite wird der Ofen beschickt und das Material nach Bedarf umgekrückt. Wenn die Abgase nicht in eine allgemeine Esse abgeleitet werden, so wird auch am Vorderrand des Flammofens eine besondere Esse für diese angebracht. Je nach dem verwendeten Rohmaterial werden die Feuerstellen mit oder ohne Rost betrieben; zwischen Feuerstelle und Herdsohle befindet sich eine Feuerbrücke, die nur gerade so hoch ist, um das Feuerungsmaterial von dem Brenngut zu trennen und den Flammen die Richtung anzugeben. In der Vorderwand des Ofens führen 2 Türen in die beiden Feuerstellen und die Mitteltür auf die Herdsohle; gleich hinter dieser Tür ist am vorderen Ende der Sohle eine Öffnung mit Schieber angebracht, durch welche das fertig gebrannte Gut in einen untergeschobenen Wagen entleert wird.

Neuerdings werden diese Öfen oft als eine Art Muffelöfen ausgebildet; in diesem Falle liegt die Feuerung unter der Herdsohle, und das Verbrennungsgas wird von hinten vor dem Abzug in die Esse noch einmal über das in der Muffel liegende Brenngut zurückgeführt, so daß eine doppelte Erhitzung stattfindet. Man kann in solchen Öfen auch eine zweite Herdsohle über der ersten anordnen, welche mit dem Gewölbe dann eine Art Muschel bilden; unter und über diese streichen die Heizgase in zweiter Ausnutzung hinweg, wobei ein Trocknen und Vorerhitzen der dort aufgegebenen Farberden stattfindet. Endlich sind auch die sog. Drehöfen, rotierende Öfen, in denen die Masse durch eine Schnecke fortbewegt wird, in Gebrauch.


Abb. 282.
Flammofen zum Brennen von Erdfarben.

Ob das Material in Stücken oder in Pulver in die Öfen gegeben wird, wie dick die aufzugebende Schicht, wie lang die Dauer des Erhitzens sein muß, ob nach erfolgter Calcinierung das Gut in eisernen Behältern trocken abgekühlt wird oder durch Einkrücken in Behälter mit kaltem Wasser abgeschreckt wird, hängt jeweils von dem in Frage kommenden Produkt ab. Unter Einhaltung gewisser Temperaturen und bestimmter Dauer des Glühvorganges ist es in manchen Fällen möglich, bestimmte Farbtönungen des Glühgutes zu erzielen und bei geschickter Leitung der Operation aus einem Material Produkte von verschiedener Farbentönung zu gewinnen.

5. *Das Mischen und Schönen.* Das Mischen der Farben verschiedener Tönung ist eine Verrichtung, die manchmal mit dem Pulverisieren verbunden werden kann und für die Erdfarbenfabrikation deswegen von besonderer Wichtigkeit ist, weil die farbigen Erden, je nach der Verschiedenheit der Fundstelle und Schicht, nicht immer in gleicher Tönung gefördert werden. Es ist dann nötig, nach bestehenden Standardproben oder vorliegenden Mustern die entsprechenden Töne auszumischen. Das Mischen geschieht auf die primitivste Weise durch Umschaufeln der Farben in offenen großen Holzkästen. Rationeller und schneller verfährt man, wenn man das Mischen in Kollergängen, Kugelmühlen und ähnlichen Apparaten vornimmt, die ein homogeneres Durcheinanderarbeiten bewirken.

Das schon erwähnte Verfahren des Schönens der Erdfarben findet in eben dieser Weise statt. Es kann in zweierlei Weise geschehen: entweder indem man die Erdfarbe als Substrat nimmt, Teerfarbstoffe darauf fällt und fixiert oder indem man mit Farblacken oder auch mit anorganischen Körperfarben (besonders Chromgelb) mischt. Es lassen sich auf diese Weise Farbprodukte erzielen, die von lebhaften, warmen Tönen und oft recht gut haltbar sind, aber in allen Fällen teurer zu stehen kommen als reine Erdfarben und dementsprechend höhere Handelspreise haben. Das Schönen, wie es heute zuweilen noch betrieben wird, ist also

eine Behandlung, durch die die Farbe nicht minderwertig wird, sondern im Gegenteil meistens erheblich verbessert wird. Das einfache Anfärben mit Teerfarbstofflösungen kommt heutzutage wohl kaum mehr vor; es liefert natürlich immer nur wenig beständige Produkte. Um zu prüfen, ob eine Mischung vollkommen ist, d. h. ob die Farbe einen homogenen Farbton angenommen hat, bringt man einen kleinen Haufen des Mischgutes auf weißes Papier und streicht ihn mit einem Horn- oder Metallspatel unter mäßigem Druck glatt aus. Auf der glatten Strichfläche dürfen dann, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einer Lupe, keine einzelnen Pünktchen oder Körnchen der verschiedenen Komponenten sich unterscheiden lassen; solange dies noch der Fall ist, sind die Farben nicht genügend fein pulverisiert und nicht innig genug gemischt.

6. Das Formen. In einzelnen Fällen wird bestimmten Erdfarbenprodukten eine bestimmte Form gegeben, in der sie getrocknet und in den Handel gebracht werden. Es handelt sich dabei hauptsächlich um kleine runde oder viereckige Täfelchen oder um die sog. Hütchenform, das sind kleine Kegel. Kleine viereckige Täfelchen werden dadurch erzielt, daß der steife Farbbrei in Trockenkästen eingestrichen wird, die in ganz kleine quadratische Fächer eingeteilt sind. Die trockene Farbe fällt aus diesen in kleinen Täfelchen heraus. Kleine runde Scheibchen kann man auf ähnliche Weise gewinnen, größere werden mit einem runden Stanzmesser aus dem Farbkuchen herausgestochen. Hütchen erzielt man, indem man den mäßig festen Farbbrei in einen Kasten einfüllt, dessen Boden mit zahlreichen gleich großen Löchern versehen ist. Der Kasten wird maschinell in eine bestimmte Höhe gezogen und dann auf einen massiven Steintisch fallen gelassen. Durch das heftige Aufstoßen des Kastens wird der Farbbrei in Form kleiner Kegel durch die Löcher auf ein untergelegtes Papier getrieben, und es werden auf diese Weise mit jedem Stoß, je nach Größe des Kastens, mehrere hundert Kegel auf einmal erhalten.

Weiße Erdfarben.

a) Schwerspat, Bariumsulfat, schwefelsaures Barium, Mineralweiß. Der Schwerspat ist eines der wichtigsten weißen Farbmaterialien für viele Zweige der Farbenindustrie. Über sein Vorkommen, Aufarbeiten, Reinigung u. s. w. s. Bd. **II**, 117 ff. Der reinste, weißeste und feinstgemahlene Schwerspat kommt unter der Bezeichnung Blüten- oder Floraspat in den Handel, die übrigen Sorten werden als Qualität I und II, als rötlich, gelblich u. s. w. benannt. Der Versand geschieht in Fässern und Säcken.

Eigenschaften. Schwerspat ist ein geschmack- und geruchloses Pulver, das gegen die Einwirkung von Säuren und Alkalien, gegen Lichtstrahlen und die Atmosphärilien vollkommen widerstandsfähig ist. Er hat ein außerordentlich geringes Deckvermögen und ist deswegen für sich allein als weißes Farbmaterial überhaupt nicht zu verwenden. Man gebraucht ihn daher als Zusatzmittel zu anderen Farben, die man dadurch verbilligen kann, und als Substrat allein oder in Verbindung mit Tonerdehydrat zur Herstellung von Farblacken (z. B. für die Tapetenfabrikation) und Anstrichfarben. Auch für die künstlichen anorganischen Farben (Berlinerblau, Chromgelb, Chromgrün u. s. w.) wird Schwerspat als wichtiges Zusatzmittel verwendet, und er ist dabei nicht nur ein einfaches Verbilligungsmittel, sondern bewirkt oft erst die volle Wirkung der Farbe, indem er die zu tiefen, deckenden Nuancen aufhellt und dadurch erst zur Geltung bringt. Um im angeriebenen Zustande eine Konsistenz zu erzielen, für die manche Farben bis zu 50% ihres Gewichts an Ölfirniszusatz erfordern, braucht der Schwerspat nur etwa 8%; es liegt also nahe, daß ein Zusatz von Spat durch Minderverbrauch von Ölfirnis die angeriebenen Farben erheblich verbilligen kann; eine Erfahrung, von welcher dementsprechend Gebrauch gemacht wird, umsomehr, als die mangelnde Deckfähigkeit des Schwerspats ziemlich erhebliche Mengen an Zusatz gestattet.

Künstlich gefälltes Bariumsulfat: Blanc fixe, Permanentweiß findet eine ähnliche Anwendung in der Farbenindustrie wie der Schwerspat, ist aber bedeutend feiner und weicher (Bd. II, 119).

b) Gips, schwefelsaurer Kalk, Calciumsulfat, Leichtspat, Lenzin, Analin, Anhydrit, Federspat, weiße Erde. Die Verbindung kommt in der Natur in zwei Varietäten vor, nämlich als eigentlicher Gips, welcher 2 *Mol.* Krystallwasser enthält, gemäß der Formel $CaSO_4 + 2H_2O$, und als wasserfreie Verbindung, Anhydrit genannt. Der eigentliche Gips krystallisiert monoklin, der Anhydrit rhombisch. Die mineralische Struktur des Gipses ist sehr vielseitig; in unreinem dichten Gefüge bildet er als Gipsstein mächtige Gebirgszüge, z. B. am Südrande des Harzes. Körnig krystallinisch wird er Alabaster genannt. In weit ausgedehnten Insellagern finden wir ihn als Gipsspat, Gipsglas, Marienglas, Frauenglas, Fraueneis, Selenit, Lapis specularis; in parallellaufenden krystallinischen Fasern, die oft schönen Seidenglanz zeigen, als Stengel-, Faden-, Seiden-, Atlasgips; schuppig in lose zusammengehäuften Blättchen als Gipsblüte, Schaum- oder Schneegips. Als Polyhalit wird eine Varietät bezeichnet, welche, mit Kalium- und Magnesiumsulfat verbunden, in den Steinsalzlagern von Staßfurt, Berchtesgaden, Ischl vorkommt. Neben der genannten Fundstelle am Harz findet sich Gips in Thüringen, Franken, Württemberg, Rußland, Kur- und Livland, Amerika, Neuschottland, Italien u. s. w. teilweise in ganz bedeutenden Lagern.

Der reinweiße gemahlene wasserhaltige Gips ist je nach Reinheit und Feinheit unter der Bezeichnung Leichtspat, Lenzin und Federweiß im Handel; geglüht führt der gemahlene Gips den Namen Analin.

Die Aufarbeitung des Gipses besteht in dem Feinmahlen, das etwa in der gleichen Weise vor sich geht, wie es beim Schwerspat erwähnt worden ist.

Verwendung. Als Leichtspat und Analin findet der Gips in der Farbenfabrikation Anwendung, allerdings seiner schlechten Deckkraft wegen nicht als Farbe für sich allein. Aber zahlreiche Farben für Anstrich und Dekorationsmalerei: Bleichromate, Ultramarin, Bremerblau, Chromgrün, die roten und gelben Erdfarben, Manganbraun, Farblacke u. s. w., erhalten davon oft mehr oder minder reichliche Zusätze, welche, ohne die Farbtöne wesentlich zu beeinträchtigen, zu billigeren Produkten führen. Es ist selbstverständlich Voraussetzung, daß für diese Zwecke nur feinst vermahlenes Material verwendet wird, und daß die Herstellung der Farbe, z. B. das Ausfällen von Chromgelb, Farblacken u. s. w., möglichst in Gegenwart des Gipses stattfindet. Denn im Falle einer mechanischen Zumischung oder Verwendung groben Materials würde man die Gipskörnchen durch die Lupe erkennen können oder beim Aufstrich mit dem Messer als weiße Streifen wahrnehmen.

c) Kreide, kohlensaurer Kalk, Calciumcarbonat; Wiener-, Maler-, Spanische, Marmor-, Schlämm-, Champagner-, Kölner-, Pariser-Kreide; Blanc de Briançon, -de Meudon, -de Rouen, -de Troyes, -de Paris, -d'Orléans, Blanc minéral, Craie, Bongivalweiß, Kreideweiß, Dänischweiß.

Die Aufarbeitung der rohen Kreide wird meistens durch einen Verwitterungsprozeß eingeleitet, indem man größere Haufen des gebrochenen Materials an der freien Luft längere Zeit in Schnee und Regen lagern läßt. Nicht nur der Wechsel feuchter und trockener Witterung, sondern besonders auch der Frost bewirkt eine Auflockerung des Minerals, welches — nach der Reinigung von groben und harten fremden Gesteinsmassen — dann in Naßmühlen oder auch vorher in Schlag- oder Schleudermühlen zerkleinert wird. In den Naßmahlgängen wird die Kreide für den Schlämmprozeß vorbereitet, bei welchem infolge der Differenz im *spez. Gew.* zwischen Gangart und Kreide erstere durch Absetzen aus der aufgeschlämmt im Wasser enthaltenen Kreide ziemlich leicht und vollständig ausgeschieden werden kann.

Das Schlämmen geschieht meist in einer runden, in die Erde eingebauten Grube, deren Wände ausgemauert oder mit Brettern ausgelegt sind. In der Grube befindet sich ein Rührwerk, dessen unterster Rührflügel zu einem Rechen ausgebildet ist, der das am Boden lagernde Material aufrührt. Das Rührwerk kann durch mechanische Kraft oder durch Zugtiere betrieben werden. Mit dieser Schlämmgrube stehen eine Anzahl rechteckiger Bassins durch Rinnen in Verbindung.

Der Schlämmbetrieb verläuft nun in der Weise, daß in das $^1/_2$ oder $^3/_4$ mit Wasser gefüllte Schlämmbassin unter Bewegung des Rührwerks das zerkleinerte Mineral eingetragen wird und eine gehörige Durchmischung und Aufrührung erfährt. Ist die Aufschlämmung genügend, so öffnet man den oder die Ablaufkanäle und leitet gleichzeitig einen kräftigen kontinuierlichen Wasserstrom in die Schlämmgrube. Die obere Schicht der Schlämmflüssigkeit läuft dann in die Rinnen über und leitet das Schlämmgut in die Absatzbassins. In dieser oberen Schlammschicht sind natürlich nur die feinsten Anteile der suspendierten Kreide enthalten, die, in den Absatzgruben der Ruhe überlassen, sich allmählich zu Boden setzen. Die weniger feinen Anteile bleiben in der Schlämmgrube zurück und werden mit weiteren Mengen Rohmaterial wiederholt aufgearbeitet. Das in den Absatzgruben geklärte Wasser wird durch Pumpen von dem Bodenschlamm entfernt; der letztere kann durch Filterpressen getrieben und durch Ausbreiten auf Brettern an der Luft oder in Trockenräumen getrocknet werden.

Die auf diesem Wege gewonnene Schlämmkreide wird in trockenem Zustande noch einmal gemahlen, was in Schlag- oder Schleudermühlen geschieht, und feinere Produkte werden gegebenenfalls noch einem Sieb- und Sichtprozeß unterworfen.

Besonders reine Funde von Kreide kann man auch ohne den umständlichen Schlämmprozeß aufarbeiten. Es findet dann eine sehr feine trockene Vermahlung und ein intensiver Sichtprozeß statt, und die so gewonnene sehr feine und weiße Kreide führt im Handel die Bezeichnung „gestäubte" Kreide (Omyakreide).

Anwendung. Nur sehr feinkörnige Kreide kann für Mal- und Anstrichzwecke Verwendung finden. Als Wasserfarbe hat die Kreide eine starke Deckfähigkeit, als Ölfarbe so gut wie gar keine. Dies rührt daher, daß die Kreide mit dem Ölfirnis eine seifenartige Verbindung eingeht, welche transparent ist. Auch trocknen Ölfarbenanstriche aus Kreide nur sehr langsam und zeigen ein schmutziggelbes Aussehen. Da aber die Kreide, mit Leimwasser angerührt, schon an sich, aber auch unter Zusatz von anderen, selbst sehr schlecht deckenden Farben sehr glatte und gleichmäßige, gut deckende Farbenaufstriche liefert, so findet sie sowohl zu Anstrichleimfarben als auch besonders in der Tapetenfabrikation eine sehr vielseitige Anwendung. In ziemlich bedeutenden Mengen wird Kreide mit Leinöl zu Glaserkitt verarbeitet.

Der gewöhnliche Kalkstein, ebenfalls $CaCO_3$, findet sich als Muschelkalk und Firnkalk. Er hat als Farbmaterial insofern Bedeutung, als er in gebranntem Zustande als Anstrichfarbe für Stein- und Mauerwände gebraucht wird. Zu diesem Zwecke wird der Kalkstein gebrannt und geht dann in Calciumoxyd über. Dieses Calciumoxyd, der gebrannte Kalk, wird mit Wasser behandelt: „gelöscht", wobei sich Kalkhydrat bildet. Mit wenig Wasser angemacht, heißt diese Verbindung Kalkmilch und dient, wie erwähnt, als Anstrichfarbe für Mauern. Ein solcher auf eine Mauer aufgetragener Kalkanstrich liegt anfangs locker und weich darauf und läßt sich mit dem Finger abreiben; mit der Zeit findet aber ein Abbindeprozeß statt, indem sich das Kalkhydrat unter Aufnahme von Kohlensäure in Calciumcarbonat umsetzt: $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$ und dabei vollkommen erhärtet. Man kann das Festwerden und Abbinden der Kalkhydratfarben beschleunigen und den Anstrich erheblich widerstandsfähiger gegen mechanische und feuchte Einflüsse machen, wenn man der Kalkmilch Leim oder Casein zusetzt oder sie mit Milch oder Quark anrührt, die ebenfalls Casein enthalten. Auf der Bildung dieser widerstandsfähigen Caseinkalkverbindung beruht die Fabrikation der wetterfesten Anstrich- und Fassadenfarben, die in teigförmigem Zustande geliefert werden und durch Zusatz von anderen Erd- oder sonstigen anorganischen Farben in den verschiedensten Nuancen angefertigt werden können.

Der früher als Pariserweiß bezeichnete Kalkspat findet heute in der Farbenindustrie kaum noch Verwendung.

d) Ton, kieselsaure Tonerde, Porzellanerde, Kaolin, Pfeifenton, weißer Bolus. Die Lager dieses Minerals sind weit verbreitet — man findet sie bei Halle, Meißen, Aschaffenburg, in Oberfranken, Oberpfalz, Böhmen, Mähren, Ungarn, England, Frankreich —, und es ist oft durch Beimischungen von Metallverbindungen mehr oder minder gefärbt. Die Tone dienen ebenfalls nicht für sich allein als Farben, sondern werden anderen Farben beigemischt oder als Substrate für Farblacke verwendet. Sie bilden auch eines der Rohmaterialien für die Fabrikation von Ultramarin.

Trockene Mischungen von Erdfarben mit Tonen sind nicht empfehlenswert. Einmal ist es bei der fettigen Beschaffenheit des Minerals sehr schwierig und langwierig, homogene und innige Mischungen zu erzielen, andererseits trocknen die Tone als Ölfarbenanstriche sehr langsam und schlecht. Für Leim- und andere Wasserfarben eignet sich dagegen der Ton ganz befriedigend und findet auch vorwiegend für diese Zwecke Verwendung.

Gelbe Erdfarben.

Ocker (Ocher). Sie sind Verwitterungsprodukte eisenhaltiger Feldspate, man kann sie als Tone und Mergel (d. h. kalkhaltige Tone) auffassen, deren Färbung durch einen Gehalt an Eisenoxydul, Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat, Mangan bestimmt wird. Die Ocker enthalten daneben andere Silicate, auch Barium- und Calciumverbindungen u. s. w. und zeigen eine ganz unregelmäßige und variierende Zusammensetzung.

Das Vorkommen der Ocker ist über die ganze Erde weit verbreitet; sie finden sich meist in Nestern im Flözgebirge und werden entweder bergmännisch oder durch Tagbau gewonnen. Die bedeutendsten Vorkommen in Deutschland sind bei Ocker bei Goslar, Elbingerode, Jena, Rausbach, Wunsiedel, Siegen, Saalfeld, Königsee u. s. w. Außerdem liefern Frankreich, Italien, England, Australien besonders schöne Ocker. Die gewonnene Roherde wird zunächst von allen groben Verunreinigungen gesäubert, die nichtfärbenden Beimengungen entfernt und die Farberde dann im Freien gelagert. Dieser Auswitterungsprozeß wird besonders durch die Lagerung über Winter unterstützt und oft über mehrere Jahre ausgedehnt. Er bewirkt eine leichtere und feinere Verteilbarkeit der Erde. Die so vorbereitete Erde wird sodann zerkleinert, auf Naßmühlen vermahlen und endlich geschlämmt. Die geschlämmte Farberde wird gegebenenfalls filtriert, sodann getrocknet, wiederum feinst pulverisiert und endlich gesichtet.

a) Gelber Ocker, Chamois, Chinesischgelb, gelbe Erde, Goldgelb, Goldocker, Kollerfarbe, gelbe Hausfarbe, Satinocker, Schöngelb, Rheingauer Erde, Ölocker, Bronzeocker, Satinober, Oxydgelb. Die Färbung des gelben Ockers ist durch den Gehalt an Eisenoxydhydrat bedingt und umso reiner, je weniger andere Oxyde, insbesondere die des Mangans, anwesend sind. Mit steigendem Gehalt an Eisenoxydhydrat wird die Färbung intensiver und lebhafter, und auch die Weichheit, Deckkraft und das Färbevermögen werden vorteilhaft beeinflußt. Ocker, welche durch einen erheblichen Gehalt an Eisenoxydhydrat und auch an Mangan eine zu dunkle, oft ausgesprochen bräunliche Färbung besitzen, sind im allgemeinen für sich allein und rein schwer zu verwerten. Sie dienen aber zur Herstellung von Mischfarbe, z. B. Olivgrün, mit gelben und grünen Mineralfarben; auch mischt man sie mit Schwerspat, Gips, Lithopone, Chromgelb u. s. w. zu den verschiedensten Nuancierungen für Anstrichzwecke. So ist z. B. der sog. Chromocker ein Gemisch aus Ocker und Chromgelb.

Für die Verwendung von Öl- und Lackfarben besteht zwischen den einzelnen Ockersorten ein großer Unterschied bezüglich ihrer Trockenfähigkeit. Die fetten, tonigen Ocker bedürfen einer erheblich größeren Menge an Firnis und trocknen daher langsamer und nicht so hart, wie die mageren, kalkhaltigen Ockersorten.

Die wichtige Eigenschaft der Ocker, durch Erhitzen ihre Färbung und sonstigen physikalischen Eigenschaften zu verändern, haben wir beim Calcinierungsprozeß bereits erwähnt. Das vorhandene gelbbraune Eisenoxydhydrat wird beim Calcinieren durch den Verlust seines Hydratwassers in das rotgefärbte Eisenoxyd, das Manganoxydhydrat in Manganoxyd verwandelt. Ebenso werden aber auch die übrigen Bestandteile des Ockers, Ton, kohlensaurer Kalk u. s. w., durch die Glühhitze beeinflußt, und die Veränderung des Glühprodukts äußert sich darum nicht nur in der dunkleren Färbung, sondern auch in der erhöhten Deckkraft, dem schwereren *spez. Gew.* und der weicheren Struktur. Die Intensität der nach dem Calcinieren entstehenden Nuancen ist von der chemischen Zusammensetzung des Minerals abhängig, weil das Eisenoxyd bei den vorhandenen Bedingungen in seiner Tönung nicht mehr veränderlich ist. In seltenen Fällen können allerdings stark calciumcarbonathaltige Ocker durch allzulange Erhitzung mißfarbig, graubraun werden. Das Austreiben des Hydratwassers und die Zerstörung der im Mineral enthaltenen organischen Substanz durch die Calcinierung bewirkt auch bei den meisten Ockern eine erhöhte Trockenfähigkeit in Ölfarben.

b) Roter Ocker. Die durch Tagbau gewonnene rote Varietät der Ocker steht der gelben bedeutend nach an Wichtigkeit als Farbmaterial. Sie steht in der Färbung zwischen den gelben ungebrannten und den roten gebrannten Sorten, und findet für billigere Anstrichfarben und ordinärere Tapetenfarben eine beschränkte Anwendung. Fundstätten brauchbaren Materials sind am Roten Berg bei Saalfeld, am Oberharz, in Hessen-Nassau, in Böhmen, England, Frankreich, wo sie in derben tonigen Massen mit erdigem Bruch auftreten.

c) Terra di Siena, Terra ombre, Italienische Erde, Mahagonibraun. Die mit diesem Namen bezeichnete Farberde ist das reinste, in der Natur vorkommende Eisenoxydhydrat und zeichnet sich durch besonders satte und feurige Nuancen aus. Sie wird im Tagbau als dunkelbraun bis gelblichbraun gefärbte, ziemlich harte Brocken gefunden, die durch die Vermahlung ein hochgelbes bis bräunlichgelbes Pulver liefern. Durch den Brennprozeß werden die verschiedensten Nuancierungen in Braun, Rötlichbraun, Orangegelb bis Dunkelrot erhalten, u. zw. sind diese Erdfarben sehr wenig deckend, so daß man sie rein als Lasurfarben verwenden kann. In Firnisaufstrichen dunkelt die Sienaerde erheblich nach und trocknet ziemlich langsam. Terra di Siena findet in der Kunstmalerei und in den graphischen Gewerben eine ziemlich vielseitige Anwendung sowohl für sich als auch in Mischungen mit Teerfarbstofflacken. In manchen derartigen Gemischen dient die Sienaerde als Substrat, auf welches der Farbstoff gefällt und fixiert wird; ein solches Produkt ist der sog. Acajoulack. Dieser und manche der feineren und besseren Sorten gebrannter und ungebrannter Terra di Siena kommen in Form von Hütchen, viereckigen und runden gerippten Täfelchen in den Handel.

Die sog. Schlammocker und Vitriol- oder Grubenocker sind keine natürlichen Erdfarben, sondern Neben- und Abfallprodukte, die aus dem Alaunschlamm der Alaunwerke oder beim Auslaugen der für die Eisenvitriolgewinnung dienenden Eisenkiese gewonnen werden.

Rote Erdfarben.

Streng genommen wäre hierher der natürliche Zinnober zu zählen, der aber als Farbmaterial gar keine Verwendung mehr findet und von dem künstlich hergestellten vollkommen verdrängt ist. Auch andere rote erdige Mineralien, wie der Roteisenstein, der Eisenglimmer, kommen als Farben nicht in Betracht.

Die roten, natürlichen Mineralfarben sind ausschließlich Eisenoxydverbindungen. Man unterscheidet zwei Gruppen: solche, die fertiggebildet in der Natur vorkommen, d. i. Bolus oder Rötel, und solche, die erst durch eine entsprechende Bearbeitung von Naturprodukten gewonnen werden.

a) Roter Bolus (Rötel, Rotkreide, Siegelerde, Lemnische, Striegauer, Armenische Erde). Der Rötel ist eine Tonart, welche durch einen hohen Eisen-

gehalt hell- bis tiefdunkelrot gefärbt ist. Rötel wird bei Wunsiedel, bei Striegau in Preußisch-Schlesien, bei Scheibenberg in Sachsen, bei Göttingen, am Rhein, in Karlsbad, in Armenien, auf der Insel Lemnos, auf Malta, in Ungarn u. s. w. in großen Lagern gefunden, kommt zuweilen in großen, zentnerschweren Blöcken in den Handel und ist meist mit Sand und Quarz mehr oder minder verunreinigt. Mit Wasser übergossen, zerfällt der Bolus und läßt sich leicht und gut schlämmen und auf diese Weise von seinen Verunreinigungen trennen. Wenn man den Bolus glüht, so wird er härter und weniger leicht bearbeitbar, ohne daß er seine Färbung wesentlich verändert.

Als Ölfarbe ist der rohe Bolus gar nicht verwendbar; der geglühte wird in einzelnen Qualitäten unter der Bezeichnung Steinrot auch zu Ölanstrichen verwendet. In der Hauptsache dient der Bolus nur für Wasserfarben zum Anstrich von Kalkwänden, Holzverschalungen u. dgl. Besonders reine und lebhaft ziegelrot gefärbte Sorten werden zu Rotstiften und roter Schreibkreide verarbeitet. Man kann ihn auch mit Schwerspat, Kalk, Gips mischen und erzielt auf diese Weise Fleischfarben und pfirsichblütenartige Töne.

b) Eisenmennige. Diese Farbe, welche aus 82—88 % reinen Eisenoxyds besteht, wird aus einer Reihe von Eisenerzen gewonnen und ist daher eigentlich keine Farbe, die fertig in der Erde gefunden wird. Die Rohmaterialien sind:

1. Roteisenerz (Eisenglanz, Roteisenstein, Hämatit), Fe_2O_3, eine derbe oder erdige Abart des natürlichen Eisenoxyds, deren einzelne Vorkommen als Glaskopf, Blutstein, Eisenrahm, Eisenocker, Kieseleisenstein (mit Silicaten gemischt), Minette (mit Kalk gemischt) bezeichnet werden. Eisenglanz ist krystallisiertes Eisenoxyd.

2. Raseneisenstein, Wiesenerz, Morasterz, Sumpferz, See-Erz besteht aus Eisenoxydhydrat und Eisenoxydulhydrat mit wechselnden Mengen von Mangan und anderen Nebenbestandteilen. Es findet sich in knolligen oder schlammartigen Massen.

3. Brauneisenerz, Limonit, ein höher oxydiertes Eisen von dichtem, derbem, faserigem oder ockerigem Vorkommen, meist alle 3 Varietäten nebeneinander.

Um Eisenmennige herzustellen, werden geeignete Erze der genannten Arten ausgesucht und einem Glühprozeß unterworfen, nach welchem die erkalteten Erze eine bläulichrote Farbe angenommen haben. Manche Erze zerfallen beim Glühen zu Pulver, andere behalten ihre Härte und äußere Form bei, viele andere sintern zusammen, werden glasig und spröde. Das Glühprodukt wird sodann zerkleinert, je nach dem Verhalten naß oder trocken vermahlen, geschlämmt und getrocknet. Der beim Schlämmen gewonnene Farbbrei ist die Eisenmennige, welche, wiederum zu einem feinen Pulver vermahlen, die übliche Handelsware abgibt. Sie ist ein bläulichrotes bis bräunliches Pulver, von starker Deckkraft und großer Widerstandsfähigkeit. Ölanstriche mit Eisenmennige trocknen zwar langsam, aber sehr fest auf und bieten für Eisen und Holz außerordentlich wirksame Schutzanstriche.

4. Englischrot (Preußischrot, Colcothar, Caput mortuum, Totenkopf, Venetianerrot, Italienischrot, Pragerrot, Polierrot, auch Engelrot fälschlich genannt), welches aber schon mehr ein Nebenprodukt der chemischen Industrie ist; es wird aus dem Alaunschlamm und Vitriolschlamm gewonnen und kann nicht mehr als Erdfarbe angesprochen werden.

Grüne Erdfarben.

Grüne Erde; Böhmische, Cyprische, Französische, Tiroler, Veroneser Erde, Steingrün, Seladongrün. Diese Erde ist ein Magnesiumtonerdesilicat (Augit) von sehr wechselnder Zusammensetzung. Die Färbung ist kein ausgesprochenes intensives Grün, sondern mehr ein Graugrün. Am meisten grün erscheinen die am Monte Baldo bei Verona, in Böhmen und in Tirol gefundenen Erden; außerdem sind Fundstätten am Harz, bei Zwickau und in Hessen u. s. w., wo das Mineral meist in geringen Mengen in kleineren Lagern gefunden wird. Die Färbung rührt von Eisenverbindungen her, und die Veroneser Erde ist grünspanartig, die cyprische apfelgrün, die böhmische grasgrün, alle aber nur matt gefärbt. In rohem Zustande

bilden die grünen Erden feuchte, tonartige, zähe und harte bis erdige Massen von verschiedener Färbung und Reinheit. Die aus der Grube geförderten Stücke werden an Ort und Stelle sortiert und besonders von den anhaftenden gelben, ockerartigen Anteilen befreit. Die weitere Aufbereitung geschieht durch Trockenmahlung und bei besseren Sorten durch Schlämmen. Das gemahlene Farbpulver stellt ein leichtes, unfühlbares, zuweilen auch etwas rauhes Pulver dar, das sich etwas fettig anfühlt. Mit der Spachtel ausgestrichen, zeigt es eine glänzende Strichfläche. Wenn man grüne Erde calciniert, so nimmt sie eine braunrote Färbung an.

Als Anstrichfarbe für sich allein findet heute die grüne Erde kaum noch Verwendung, da die Farbentechnik grüne Farben von sehr viel lebhafterer Färbung bei gleicher Beständigkeit bietet. Besonders reine Sorten werden zuweilen in der Kunstmalerei gebraucht. Die verschiedenen Arten der Augite werden aber in der Farbenfabrikation als Substrate für die Herstellung der Kalkfarben vielseitig verwendet. Sie haben die Fähigkeit – vermöge ihres Gehalts an Kieselsäure – basische Teerfarbstoffe ohne Fällungs- und Fixiermittel zu binden; die auf diese Weise gewonnenen Farblacke sind unempfindlich gegen die alkalische Wirkung des Kalkes und können daher zum Nuancieren von Kalkfarben für Anstrichzwecke dienen. Freilich ist die Aufnahmefähigkeit und Fixierungskraft den Teerfarbstoffen gegenüber nicht immer die gleiche; je nach ihrem Gehalt an Kieselsäure und ihrer eigenen natürlichen Färbung nehmen die Augite mehr oder weniger Teerfarbstoff auf und variieren dementsprechend die Färbung des fertigen Produkts. Zuweilen wird die grüne Erde mit sehr verdünnter Salzsäure einmal in den für den Schlämmprozeß bestimmten Gefäßen behandelt. Durch diese als „Anfeuern" bezeichnete Behandlung wird der Färbung ein lebhafteres Leuchten erteilt.

Andere grüne Farben. Unter dem Namen Berggrün wurde früher das als Malachit bezeichnete Mineral, welches aus basisch kohlensaurem Kupfer besteht, als Anstrichfarbe verwendet. Die Färbung ist zwar schön blaugrün im Anstrich, aber sehr wenig haltbar gegen atmosphärische Einflüsse. Das Berggrün findet heute keine, oder doch nur vereinzelte Anwendung als Künstlerfarbe. Der sog. grüne Ocker ist ein Kunstprodukt aus gelbem Ocker, der mit Salzsäure behandelt und sodann mit einer *konz.* Lösung von gelbem Blutlaugensalz zusammen eingeteigt, dann gewaschen und getrocknet wird. Das Produkt zeigt eine saftgrüne Färbung.

Braune Erdfarben.

a) Umbra, Umbraun, Cyprische, Holländische, Türkische, Sizilianische Umbra, Kastanienbraun, Samtbraun, Kölnische Erde, Kesselbraun, Brauner Carmin. Unter Umbra verstand man früher braune Ocker; diese Bezeichnung wird aber jetzt auch für eine feinerdige, leicht abfärbende, viel Eisenocker führende Braunkohle und für eine aus manganhaltigen Eisenerzen durch Verwitterung hervorgegangene Mulme, die in ihrer Zusammensetzung dem Ocker nahekommt, gebraucht. Dieses letztere Material ist die eigentliche Umbra, welche wahrscheinlich durch Eindringen von lufthaltigem Wasser in Lager von Brauneisenstein und Spateisenstein neben stark manganhaltigen Eisenerzen durch Verwitterung entstanden ist. Das Mineral wird durch Bergbau als mehr oder minder dichte erdige Masse gefördert und bei genügender Reinheit sofort getrocknet und vermahlen. Wenn erhebliche Verunreinigungen durch Sand, Quarz u. s. w. vorhanden sind, muß ein Zerkleinerungs- und Schlämmprozeß vorausgehen. Die wertvollste und echteste Umbra, die grünliche, welche italienische, richtiger cyprische benannt ist, wird in nur geringen Mengen gefunden. Sie wird durch Vermischen von bräunlichen Ockerarten mit Schwarz nachgemacht.

Cappaghbraun (Euchrome) ist eine etwas rötliche Varietät der Umbra, die in England (Grafschaft Cook) gefunden wird. Ähnlich gefärbt ist das sog. Caledonischbraun. Beide sind Eisenmanganverbindungen und als Ölfarben gut verwendbar. Sie werden beim Brennen fast schwarz, mit bräunlichem Schimmer.

Das Brennen der Umbra ist einfacher als bei den übrigen Erdfarben; denn infolge des hohen Mangangehalts der Umbra werden die tieferen Nuancen in sehr viel kürzerer Zeit und bei wesentlich niedrigerer Temperatur erreicht. Auch sind die für das Brennen der Umbra verwendeten Öfen von erheblich einfacherer Konstruktion als die sonst gebräuchlichen. Die Nuancen der gebrannten Umbra sind nicht nur von der Höhe der angewendeten Temperatur und der Dauer der Erhitzung, sondern auch wesentlich von der Art der Aufbereitung abhängig. Insbesondere geben stark manganoxydhaltige Sorten umso lebhaftere und reinere Nuancen, je sorgfältiger das Material geschlämmt und je feiner es gemahlen wird. Die unter den Bezeichnungen Samtbraun, Kastanienbraun, Mangansamtbraun als Pulver oder in Hütchen in den Handel gebrachten Umbrasorten sind derartige vorzügliche Qualitäten. Die Umbra liefert sehr gut deckende, schnell trocknende und in der freien Luft widerstandsfähige Ölfarbenanstriche; sie wird ferner als Tapetenfarbe und in den graphischen Gewerben für sich allein oder in Mischung mit anderen Farbensorten vielseitig angewendet.

b) Kohlenbraun, Casselerbraun, Kölnische Erde, Bitumen. Unter diesem Namen ist die erwähnte kohlenartige Erdfarbe zu verstehen, die im wesentlichen aus einer zerfallenen weicherdigen Braunkohle besteht und nur einen verhältnismäßig geringen mineralischen Anteil enthält, der als Aschenrückstand rötlich gefärbt nach dem Glühen zurückbleibt. Man findet dieses Mineral selten in kompakten Stöcken, sondern meist als erdige Masse, so daß die Aufbereitung einfach und leicht ist. Das spezifische Gewicht und die Deckfähigkeit dieser Erdfarbe sind bedeutend geringer als die der echten Umbra. Als Ölfarbe lasiert das Casselerbraun stark und trocknet langsam und weich; als Leim- und Wasserfarbe ist es dagegen, besonders in der Tapetenfabrikation, gut brauchbar. In Alkalien ist das Casselerbraun teilweise löslich, und auf diese Eigenschaft gründet sich seine Verwendung zur Herstellung brauner Holzbeizen. Die Nußholzbeize wird durch Behandlung von Casselerbraun mit Sodalösung in einer Mischmaschine erhalten. Der vermahlene Farbbrei wird getrocknet und ergibt dann die kleinen, tiefbraun glänzenden Stücke, als welche die Beize in den Handel kommt.

c) Bister. Auch unter dieser Bezeichnung versteht man nicht eine spezielle Farbsorte, sondern verschiedene, teils natürliche, teils künstliche Produkte. Unter die Erdfarben ist eigentlich nur der Mineralbister oder das Manganbraun zu rechnen, welcher als Manganoxydhydrat in der Natur gefunden wird. Der meiste Bister des Handels ist aber Kunstprodukt. Er wird aus der als Rückstand bei der Chlorbereitung gewonnenen Manganchlorürlösung durch Fällung mit Natronlauge gewonnen. Der ausgewaschene Niederschlag wird der Luft so lange ausgesetzt, bis er sich vollständig gebräunt hat. Nach einer anderen Methode fällt man die Lösung mit Chlorkalk und Kalkwasser (auch Eau de Javelle oder Eau de Labarraque), bis keine Änderung der Farbe des Niederschlags mehr eintritt. Er wird zuerst mit durch Schwefel- oder Salpetersäure angesäuertem, später mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet. Durch heißes Fällen mit Kaliummonochromat erhält man einen fast schwarzen Niederschlag. Das getrocknete Farbpulver ist außerordentlich fein und zart, von tiefbraunem, schönem Farbenton. Man reibt diesen Bister entweder in Gummilösung in Teigform für Wasserfarbe an oder benutzt ihn seltener als Ölfarbe, als welche er aber sehr schnell trocknet und mehr als Sikkativ Verwendung findet.

Der organische Bister, Rußbraun, Röstbraun, brauner Lack, Chemischbraun, wird aus geglühtem teerigen Buchenholzruß gewonnen, der fein auf der Naßmühle vermahlen und mit heißem Wasser so lange extrahiert wird, wie dieses sich noch färbt. Der Rückstand wird mit Gummi- oder Dextrinlösung angerieben und in Stücken getrocknet; als Ölfarbe ist dieses Produkt nicht brauchbar.

Bisterähnliche Farben erzeugt man ferner durch Extrahieren von Braunkohle, Humus mit Ammoniak und Fällung der Lösung mit Essigsäure. Diese Farben sind zwar von brillanter, transparenter Färbung, aber sehr unbeständig.

d) Vandyckbraun, Rubensbraun, Kölnische Umbra. Diese Bezeichnung gilt auch wieder nicht einer bestimmten Farbensorte. Ursprünglich verstand man darunter eine Art brauner Erde, welche neben viel, bis zu 70%, organischer Substanz Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat enthält und als Öl- und Wasserfarbe brauchbar ist. Ferner stellt man Vandyckbraun her durch Calcinieren stark eisenhaltiger Erden und brauner Ocker, auch von Korkabfällen, Rinden, Zweigen, in Muffelöfen ohne Luftzutritt; bei Gegenwart von Luft wird die Farbe mehr rotstichig. Oft ist das Vandyckbraun des Handels auch ein Gemisch aus Ruß, Schwärze, Eisenrot, Ocker u. s. w. in wechselnden Verhältnissen und Qualitäten. Die Verschiedenartigkeit der Herstellung und der Bestandteile bringt es naturgemäß mit sich, daß die Angaben über die Eigenschaften der verschiedenen, unter dem Namen Vandyckbraun in den Handel kommenden Farben ganz verschieden sind und sich oft sogar widersprechen.

e) Asphalt, Bitumen, Mineralpech, Antwerpenerbraun. Asphalt (Bd. **I**, 639) ist keine Erd-, überhaupt keine Körperfarbe, soll aber der Vollständigkeit halber hier mit angeführt werden. Die spröden Sorten eignen sich besonders gut für die Ölmalerei, zu welchem Zwecke sie mit venetianischem Terpentin und Leinöl zusammen verschmolzen werden. Asphalt weist eine braune bis schwärzliche, sehr transparente Farbe auf und findet gegenwärtig nur noch wenig Verwendung als Malerfarbe.

Durch Mischen der verschiedenen braunen Farben miteinander und mit Zusätzen von Kreide, Zinkweiß, Lithopone, Schwerspat u. s. w. werden die verschiedenartigsten Töne und Nuancierungen erzielt. Farben dieser Art finden als Rehbraun, Bronzebraun, Olivbraun, Terrakotta u. s. w. in der Tapetenindustrie und als Anstrichfarben vielseitige Verwendung.

Graue Erdfarben.

Steingrau, Silbergrau, Mineralgrau. Das Rohmaterial für diese Farbe gibt ein grauer Tonschiefer ab, der sich in Gängen und Stöcken sehr verbreitet, z. B. in Deutschland am Rhein und in der Eifel, in mächtigen Ablagerungen findet. Das geförderte Material wird zerkleinert, feingemahlen und zuweilen auch geschlämmt. Es bildet dann ein feines, weiches, rötlich oder gelblich gefärbtes, graues Pulver, das zum Maueranstrich und in Mischung mit weißen Farben auch als Ölanstrichfarbe Verwendung findet.

Das natürliche Schiefergrau trocknet mit Ölfirnis sehr hart auf und wird deshalb als Ölkitt verwendet, als Spachtelmasse, mit der man unebene Anstrichflächen ausgleicht; in weiterer Verdünnung ergibt eine solche Mischung eine sehr dauerhafte Grundierfarbe. Wenn man einzelne Sorten von Schiefertonen, welche gewisse Mengen von Kohlenwasserstoffen, Stickstoff, Schwefel, organischen Substanzen enthalten, glüht, so gewinnen die verbleibenden Tonrückstände erheblich an Deckkraft.

Unter der Bezeichnung Schiefergrau werden in Deutschland Gemische aus weißem Ton und Mineralschwarz, Ruß, die mit Ultramarin, roten Erdfarben od. dgl. nuanciert sind, vertrieben, die an Stelle des echten Schiefergraus wohl verwendbar, wenn auch nicht immer von gleicher Haltbarkeit sind.

In England gewinnt man Paraffin aus Tonschiefern, die bis zu 67% Asche hinterlassen. Letztere ist von grauer Farbe und findet Verwendung als Grundier- und Spachtelfarbe.

Schwarze Erdfarben.

a) Mineralschwarz, schwarze Kreide, Ölschwarz. Mineralschwarz ist Tonschiefer, der mit einem Gehalt an bis 30% Kohlenstoff vorzugsweise in Spanien, aber auch in Thüringen, Bayern, in der Schweiz, Tirol und Italien gefunden und bergmännisch gewonnen wird. Die Farbe ist blauschwarz und bräunlichschwarz. Diese Schiefer werden in nicht sehr reinem Zustande gefördert und müssen einen Zerkleinerungs-, Vermahlungs- und meist auch Schlämmprozeß durchmachen, besitzen dann aber meist eine gute Deckkraft. Das Mineralschwarz wird als Wasserfarbe für Tapetendruck und in Mischung mit weißen Farben zur Gewinnung von

grauen Tönen verwendet. Der mineralische Bestandteil dieser Farbe besteht aus Kieselsäure und Tonerde. Von irgendwie erheblicher Bedeutung ist dieses schwarze Farbmaterial praktisch nicht.

Aus einem bei Bideford (Devonshire) gelegenen sehr umfangreichen Lager fördert man in neuester Zeit das aus Kohlenstoff, Tonerde und Kieselsäure bestehende Bidefordschwarz, welches den Ruß an Farbkraft fast erreichen, an Widerstandsfähigkeit gegen tropisches Licht u. s. w. angeblich noch übertreffen soll. Die bisher für den Schiffsanstrich verwendete Farbe soll für Zement, Kautschuk, Fliesen und Kacheln, Linoleum u. s. w. besonders geeignet sein.

b) Graphit, Reißblei, Potloot. Über Vorkommen, Gewinnung s. Kohlenstoff. Die Praxis unterscheidet amorphen und blätterigen Graphit; nur der erste wird für Farbenzwecke verwendet. Der gröbere gemahlene Graphit ist ziemlich reinschwarz; der geschlämmte wird wegen seines silberartigen Metallglanzes, der beim Ausstreichen mit der Spachtel entsteht, auch Silbergraphit genannt. Für Öl- und Wassermalerei findet er in neuerer Zeit weniger Verwendung; in der Hauptsache dient er seiner Feuerbeständigkeit wegen zum Schwärzen von Öfen und in großen Mengen zur Bleistiftfabrikation (Bd. **II**, 516).

Für die Wertbestimmung des Graphits hat SCHWARZ eine Methode angegeben, welche auf dem Reduktionsvermögen beruht. Man mischt Graphit mit überschüssigem Bleioxyd, erhitzt im Tiegel zum Schmelzen und bestimmt das Gewicht des ausgeschiedenen Bleiregulus. 34,5 Tl. metallischen Bleies entsprechen 1 Tl. reinen Graphits.

c) Bleiglanz, Bleierz. Vorkommen u. s. w. s. Bd. **II**, 400. Wurde früher in besonders reinen Funden wohl auch als Farbe gebraucht. Heute kommt es dafür nicht mehr in Betracht.

Literatur: ZERR und RÜBENCAMP, Handbuch der Farbenfabrikation. IV. Aufl. Berlin, Union Deutsche Verlagsgesellschaft. – J. G. GENTELE, Lehrbuch der Farbenfabrikation. III. Aufl., bearbeitet von BUNTROCK. Braunschweig, Vieweg. – JOSEF BUSCH, Die Fabrikation der Erdfarben. II. Aufl., Wien, Hartleben. – ST. MIERZINSKI, Handbuch der Farbenfabrikation. Wien, Hartleben. – HANS WAGNER, Die Körperfarben. Stuttgart 1928. – TILLICH, Deutsches Farbenbuch. Bd. 1–3. München 1923 und 1925. – F. ROSE, Die Mineralfarben und die durch Mineralstoffe erzeugten Färbungen. 1916. *R. Rübencamp.*

Erdgas, Naturgas, gehört zur großen Gruppe der sog. natürlichen Bitumina. Es gibt auch Gase aus anderen Quellen als Bitumen, welche in Kohlenflözen, Goldgruben, in Kalibergwerken auftreten; daher wird hier unter Erdgas im engeren Sinne vor allem das gleichzeitig mit Erdöl zutage tretende Gas verstanden, das sich in allen erdölführenden Gebieten findet und, da die gashaltigen Schichten die ölhaltigen Schichten überlagern, oft direkt angebohrt wird. Erdgas ist aber auch jenes Gas, welches, oft weit entfernt von allen Ölquellen, unter sehr hohem Druck durch Tiefbohrungen in den eigentlichen Naturgasterrains erschlossen und, im Gegensatz zum erstgenannten „nassen" (reichen) meist unter niedrigerem Druck erbohrten Gase, als „trockenes", armes Gas bezeichnet wird. Wenn das Erdgas als Begleiter des Erdöls oder aus erdölführenden Schichten zutage tritt, enthält es mehr oder minder große Mengen (bis 13 Gall. pro 100 cbf [1 Gallone = 3,785 *l*; 100 cbf = 28,315 m^3]) der leichtesten, bei gegebenem Druck und der jeweiligen Temperatur dampfförmigen, flüssigen Kohlenwasserstoffe, wie auch andererseits im Erdöl oft beträchtliche Mengen Gas eingeschlossen sind, die teils schon während des Bohrbetriebes, teils infolge mangelhafter Einrichtungen an der Grube ungenützt verlorengehen (Bureau of Mines, Ser. 2732 vom 27. Mai 1926: Solubility and effects of natural gas and air in crude oils).

Geschichte. Daß die Eigenschaften und die Verwendbarkeit eines Naturproduktes wie Naturgas, insbesondere da, wo es frei ausströmt, sehr bald erkannt wurden, ist erklärlich, und daher finden sich über Erdgas (wie auch über Erdöl) schon aus den ältesten Zeiten Berichte.

In China diente es seit den ältesten Zeiten zum Eindampfen von Salzsole, in Baku zum Kalkbrennen. Aus Frankreich stammen Berichte aus den Zeiten JULIUS CÄSARS. Jahrhundertelang brannten in Surachany bei Baku die „heiligen Feuer" der Parsen, und ähnliche ewige Feuer gab es in Polen bei Iwonicz. Aus dem Jahre 1775 stammen Berichte über brennende Gasquellen im Kanawahtal, verwendet zum Beheizen der Abdampfpfannen, 1786 wird bereits die Salzgrube Slatina in Ungarn mit Erdgas beleuchtet, 1807 verwendet WILLIAMS in Fredonia Gas, 1815 verwendet man es in

Charlestown, West Virginia, 1821 speist ein Gasbrunnen in Fredonia 30 Brenner, und man stellt dort 1825 einen Gasbehälter auf und ersetzt die Holzrohre durch Bleirohre. 1838 stößt man bei einer Wasserbohrung in Findlay statt auf Wasser, sehr zum Mißvergnügen der Unternehmer, auf Gas. Die späteren Jahre melden steigende Verwendung von Gas. Ein größerer Impuls entstand 1872 durch die erste direkte Versuchsbohrung auf Gas in Titusville, was dazu führte, daß schon im nächsten Jahre 40 Dampfkessel, 8 Eisenbahnpumpstationen, 200 Gasbrenner, 40 Kochherde von einem einzigen Brunnen, dem „Fairwell" in Petrolia, bedient wurden, und nun wurde in rapider Entwicklung, insbesondere im Pittsburg-Distrikt, durch die erste Anlegung größerer Leitungen (die erste 19 Meilen, 6-Zoll-Leitung nach Etna nächst Pittsburg) die Erbohrung von Gas gesteigert. Am 20. Januar 1886 wurde der Kargwell erbohrt, der 14 Million. Kubikfuß täglich gab, 1889 wurde auch in Canada Gas entdeckt, 1890 betrug bereits im Pittsburger Distrikt die Kohlenersparnis 10 Millionen *t*. 1901 gab es in Canada bereits 368 Meilen Gasleitungen, und in den Vereinigten Staaten wurden 150 Milliarden Kubikfuß im Werte von 25 Millionen Dollar verbraucht. Im Jahre 1904 betrug der Wert des erbohrten Gases bereits 42 Millionen Dollar, 1908 gab es im Pittsburg-Distrikt bereits 170 000 Gasbrunnen, über 25 000 Meilen Pipelines, wobei man den oft hohen Gasdruck an der Quelle reduzierte und dann unmittelbar vor den Verbrauchsstellen noch weitere Druckreduktionen vornahm oder aber, wo der Gasdruck an der Quelle zu gering war, das Gas mit Hilfe mächtiger Kompressoren durch die Leitungen drückte. Um 1901—1903 begann die Gasproduktion in Texas, von 1905—1915 entwickelte sie sich in Californien. Näheres bringt die Statistik.

Geologie und Vorkommen. Die Naturgasvorkommen entspringen den gleichen geologischen Formationen (vom Lambrischen bis in die jüngsten Schichten) wie das Erdöl, es sei daher diesbezüglich auf das unter „Erdöl" Gesagte verwiesen. (Über die Geologie des appalachischen Terrains s. Oil and Gas Journal, 16. Juli 1927, S. 12 G).

Der allergrößte Teil der Naturgas-Weltproduktion entfällt auf die Vereinigten Staaten, wo heute die Naturgasgewinnung eine außerordentlich mächtige Industrie geworden ist, mit der eine ganze Reihe anderer Industrien in inniger Verbindung steht. Vorkommen von Gas konstatiert man in allen erdölführenden Gebieten, aber auch an Orten, wo man bisher Erdöl nicht finden konnte, in einer Reihe russischer Distrikte, in Siebenbürgen (Sármás), England, Irland, Spanien, Schweiz, ferner mit Erdöl in Rumänien, Italien (Emiliazone am Südabhang der Apenninen), Frankreich, China, Britisch- und Hinterindien, Niederländisch-Indien, Südamerika, Südafrika, Neuseeland u. s. w. In Deutschland hat nur das Gasvorkommen von Neuengamme bei Hamburg (aus tertiärem Ton in 247 *m* Tiefe) größere Bedeutung erlangt. Nach Versiegen einer Erstbohrung gab eine zweite, allerdings in geringeren Mengen, wieder Gas.

Die ausströmenden Mengen sind oft außerordentlich groß; viele Millionen m^3 täglicher Produktion sind keine Seltenheit. Die neuen Gasquellen im Panhandle-Distrikt geben nach CROSS hinreichend Gas, um auf 50 Jahre hinaus die Industrien im Umkreise von 500 Meilen mit Gas zu versorgen.

Gewinnung. Wo das Gas gemeinsam mit Erdöl zutage tritt, ist es in der Regel jahrzehntelang meist lästiges Nebenprodukt gewesen, bis man endlich den Wert des Gases nicht nur für Heizzwecke sondern auch als Träger der wertvollsten leichten Kohlenwasserstoffe erkannte. Während man früher dieses „Rohrkopfgas" zumeist unverwertet in die Luft ließ, werden heute in Erkenntnis des ungeheuren Raubbaues, der darin liegt, und unter dem Druck strenger staatlicher Vorschriften, ebenso auch aus Sicherheitsgründen, zweckdienliche Maßnahmen getroffen, um das Gas zu fassen, Öl und Gas in geeigneten Abscheideapparaten voneinander zu trennen und dann das Gas gesondert weiter zu leiten.

Nicht immer gelingt dies sofort nach Erschließung des Öles, dem meist gewaltige Gasausbrüche vorangehen, oder wenn man direkt auf Gas bohrt. Die Bohrtechnik ist aber heute so weit vorgeschritten, daß bei richtiger Vorsorge eine produktiv gewordene Gas- oder Ölsonde in kurzer Zeit abgesperrt bzw. gedrosselt werden kann. Das Gas wird dann zum Teil auf der Grube selbst, insbesondere zur Kesselheizung, gelegentlich auch in Motoren verwendet. Das Überschußgas wird dann für andere Verwendungszwecke weitergeleitet. Die Entfernung der Naturgaskondensate („Naturgas-Gasolin") wird heute bereits auf den Gruben oder in großen Zentralstationen vorgenommen; das entbenzinierte Gas findet dann weitere Verwendung.

Die Verluste, die die Volkswirtschaft beim Erbohren trockener Naturgase erlitt, waren enorm. In Caddofeld (Louisiana), in Oklahoma, in Californien sind jahrelang ungeheure Werte vergeudet worden, und noch heute ist dies der Fall. Nach neueren Mitteilungen gehen z. B. noch heute allein in Californien 100 000 Millionen Kubikfuß Erdgas jährlich verloren (Tägl. Ber. Petr. Ind. **1928**, Nr. 230), in Alberta, Canada nahezu 100 Million. cbf täglich (Petr. Times 1928, 286), so daß eine Canadische Gesellschaft eben jetzt die Bewilligung erhielt, das Gas zur Verwertung über die Grenze nach den Vereinigten Staaten (Montana) zu leiten.

Zusammensetzung. Die Tabellen sollen bloß durch Wiedergabe einiger typischer Analysendaten die außerordentliche Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung zeigen.

Ort	Methan	Äthan		Kohlendioxyd	Stickstoff	Sauerstoff	Wasserstoff	*Spez. Gew.* Luft = 1	Helium	Wärmeeinheit pro Kubikfuß
Amerika										
Arkansas	96,0	0,0		0,8	3,2	—	—	0,58	—	1022
Californien	77,5	16,0		6,5	0,0	—	—	0,7	—	1123
〃	59,2	13,9		26,2	0,7	—	—	0,88	—	889
Illinois	37,5	59,6		0,0	1,7	—	—	0,86	—	1591
〃	95,6	0,0		0,5	3,9	—	—	0,58	—	1018
Indiana	86,8	6,2		0,8	6,2	—	—	0,62	—	1040
〃	75,4	23,4		0,0	1,2	—	—	0,68	—	1238
Kansas	96,4	1,3		0,9	1,4	—	—	0,58	—	1051
〃	10,5	1,64		—	87,69	—	—	—	—	129
New York	59,8	37,6		0,4	2,2	—	—	0,75	—	1336
Ohio	83,5	12,8		0,0	3,7	—	—	0,63	—	1127
Oklahoma	95,2	0,0		1,3	3,5	—	—	0,58	—	1014
Pennsylvanien	90,0	9,0		0,2	0,8	—	—	0,60	—	1126
〃	32,3	67,0		—	0,7	—	—	0,89	—	1591
Texas	50,6	10,9		0,1	38,4	—	—	0,77	—	742
West-Virginien	66,6	32,7		0,0	0,7	—	—	0,72	—	1318
Caddofeld[1]	95,0	—		2,34	2,56	—	—	—	—	—
Henrietta Petroleaf.[2]	47,2	12,5	Leuchtöl 0,3	0,2	38,6	0,4	0,8	—	—	—
Farnhandome (Utah)	—	—		98	—	—	—	—	—	—
Kansas, Oklahoma, Texas	—	—		—	—	—	—	—	0,5 – 0,2 %	—
Dexter (Kansas)	14,85	0,41		—	82,70	—	—	—	1,84	—
Petrolea (Texas)	—	—		—	—	—	—	—	0,95	—
Fredonia (Kansas)	82,5	—		—	16,4	—	—	—	0,61	—
Eureka (Kansas)	51,4	—		—	46,4	—	—	—	1,5	—
Elk County (Kansas)	—	—		—	—	—	—	—	3,4	—
Rußland										
Grosny	—	—		—	—	0,1	—	—	—	—
Stavropol	37,5	12,25	Äthylen 1,2	0,7	20,3	0,8	27,25	0,572	—	—
Berekei	65,84	19,92		18,82	—	—	—	—	—	—
Surachany	54,8	1,2		3,0	20,42	7,0	13,58	—	—	—
Rumänien										
Sarmas	99,25	—		—	0,75	—	—	—	—	—
〃	99,0	—		—	0,2	0,4	0,4	—	—	—
Bustenari	85,0		Äthylen 4,22	2,7	4,4	0,9	2,78	—	—	—
Moreni	63,9		And. Kwst. 1,43	18,96	8,19	1,62	5,9	—	—	—
Polen										
Tustanowic	86,5	—	Äthylen 8,7	—	3,8	1,0	—	—	—	—
Österreich										
Wels[2]	96,2	—		0,16	2,32	0,63	—	—	—	—
Italien										
Agnano (Pisa)	85,0	—	Kwst. 2,0	—	—	—	—	—	—	—
Frankreich										
Faux[3]	80,6	11,1		2,8	5,1	—	0,0	—	—	—
Deutschland										
Neuengamme	91,5	2,1		0,3	4,6	1,5	—	—	—	—

[1] Sowie 0,01 Schwefel. — [2] Sowie 0,69 schwere Kohlenwasserstoffe. — [3] Sowie Spuren Schwefel.

	Formel	Kp	Spez. Gew. 760°/mm Luft = 1	Spez. Gew. Wasser = 1	Gew. 1 l	Heizwert pro Kubikfuß 0°/760 mm
Methan[1]	CH_4	−160°	0,554	–	0,7159	1065
Äthan[1]	C_2H_6	− 93°	1,0494	–	1,3567	1861
Propan	C_3H_8	− 45°	1,5204	–	1,9660	2654
Butan[2]	C_4H_{10}	+ 1°	2,010	0,600 (103,3° Bé)	2,5940	3447
Pentan[2]	C_5H_{12}	36,4°	–	0,626 (93,6° „)	–	4250
Hexan[2]	C_6H_{14}	68,9°	–	0,663 (81,2° „)	–	5012
Heptan[2]	C_7H_{16}	98,4°	–	0,688 (75,5° „)	–	–

Es gibt Naturgasquellen, welche fast aus reinem Methan bestehen, andere wieder aus fast reiner Kohlensäure oder vorwiegend Stickstoff. In der Hauptsache enthalten aber die Naturgase überwiegend Methan, daneben Äthan und die Kohlenwasserstoffe bis hinauf zum Heptan, wobei die Kohlenwasserstoffe von Butan bis Heptan und darüber bereits die Naturgas-Gasoline umfassen, wie dies aus der obenstehenden Zusammenstellung der ersten 7 Glieder der Paraffinkohlenwasserstoffreihe wohl am besten ersichtlich ist, ferner auch Äthylenkohlenwasserstoffe. Wie schon erwähnt, unterscheidet man in der Hauptsache trockenes und nasses Gas. Typisches trockenes Gas enthält etwa 84,1% Methan, 6,7% Äthan, 8,4% Stickstoff, 0,8% Kohlensäure, nasses Gas 36,8% Methan, 32,6% Äthan, 21,1% Propan, 5,8% Butan, 3,7% Pentan und Hexan. Bei fraktionierter Destillation im Vakuum fanden BURRELL und OBERFELL etwas andere Werte:

	Nasses Gas	Trockenes Gas
Methan	36,8%	84,7%
Äthan	32,8%	9,4%
Propan	21,1%	3,0%
Butan	5,8%	1,3%
Pentan und Heptan	3,5%	
Stickstoff	0,0%	1,6%

Vgl. auch R. P. ANDERSON und A. M. ENSKINE (*Ind. engin. Chem.* **16**, 263). Demgemäß ist das *spez. Gew.* von trockenem Gas niedriger, etwa 0,6 – 0,65 (reines Methan 0,559), als von nassem (0,8 – 0,9 und mehr). Zwischen *spez. Gew.* und Naturgas-Gasolingehalt besteht daher ein enger Zusammenhang.

Trockenes Gas hat zu wenig Gasolin, als daß man es rationell durch Kompression abscheiden könnte, es werden daher (s. später) andere Verfahren verwendet. Dagegen enthält das nasse Gas oft reichliche Mengen Benzin und umsomehr, je leichter das Öl ist, das mit dem Rohrkopfgas zusammen ausströmt. Naturgas ist geruchlos, farblos, brennt mit schwach leuchtender Flamme und ist mit Luft gemischt hochexplosiv; die Explosionsgrenzen liegen etwa zwischen 5 – 12 *Vol.-%* (Methan 14,5%, Heptan 1,9%). Der Heizwert richtet sich nach dem Gehalt an brennbaren Bestandteilen; er beträgt für reines Methan 25 360 BTU (British Thermal Units) pro Pfund, für reines Heptan 21 935 BTU pro Pfund. Neben obgenannten Bestandteilen finden sich noch wechselnde Mengen Wasserstoff, Helium, Spuren Neon und Argon und Radiumemanation.

Reinigung. Gewisse Naturgase enthalten größere Mengen von Schwefelwasserstoff und sind als solche dann unverwendbar; insbesondere sind in letzter Zeit im Panhandle- und West-Texas-Ölgebiet derartige, stark schwefelhaltige Gase erbohrt worden. Bei Verwendung dieser Gase treten ernstliche Korrosionserscheinungen auf, abgesehen von den toxischen Wirkungen des Schwefelwasserstoffs, und man hat daher in neuerer Zeit eine Reihe Verfahren ausgearbeitet, um den Schwefel, z. B. mit Natriumcarbonatlösung (KOPPERS), zu entfernen. In persischen Naturgasen findet sich ebenfalls Schwefel in bedeutenden Mengen.

Transport. Solange die Verwendung des Naturgases in den Vereinigten Staaten auf einen relativ engen Flächenraum (Pittsburger Distrikt) begrenzt war, ergaben sich im allgemeinen keine größeren Transportschwierigkeiten; man beobachtete schon damals, daß sich an gewissen Stellen der Leitungen und besonders im Winter Kondensat abschied, woraus dann später die Naturgas-Gasolin-Industrie sich entwickelte, und schuf allmählich bessere Abdichtung der Rohre behufs Verringerung der Leckage. 1890 stellte man in Pittsburg die erste Kompressionsanlage auf zur Kontrolle der Leitungen auf Druck (*Petroleum* 7, 1249 [1912]), später baute I. N. PEW eine größere Anlage in Murrayville.

Als man dann ungeheure Gasmengen in von Industriebezirken oft weit entfernten Gegenden erbohrte, ergab sich aber die Notwendigkeit der Fortführung des Gases über viele Hunderte von Meilen. Nach neueren Angaben (Oil and Gas Journal

[1] Hauptbestandteil des Naturgases. — [2] Hauptbestandteil von Naturgasolin.

vom 30. August 1928, T. 11) sind heute 55 000 Meilen Gasleitungen (darunter hat man Hauptleitungen zu verstehen) in Betrieb, und die Investitionen für die Leitungsinstallationen werden mit 1575 Millionen Dollar angegeben.

Eben jetzt sind außerordentlich lange Gasleitungen teils im Bau, teils fertiggestellt worden, um aus dem Panhandle-Distrikt Gas nach Texas, Oklahoma, Kansas, Neu-Mexiko, Colorado zu leiten. Beispielsweise hat die 20zöllige Leitung der Cities Service Gas Co. nach Kansas City 420 Meilen, jene der Colorado Interstate Gas Co. (22 Zoll und 20 Zoll), die nach Denver führt, 340 Meilen Länge. Andere Leitungen führen nach Louisiana, demnächst nach Memphis u. s. w. Leitungen bis gegen 30 Zoll Durchmesser sind keine Seltenheit. Die Gaskapazität des Panhandle-Feldes allein wird auf 85 Milliarden m^3 Gas geschätzt.

Die Beförderung so großer Gasmengen erfordert ein umfangreiches System von Kompressoren und eine ständige Kontrolle der Leitungen auf Dichtheit. Die ursprüngliche Spannung geht da, wo das Gas unter hohem Druck dem Bohrloch entströmt, in den Leitungen teilweise verloren und muß, wie schon erwähnt, an den Verbrauchsstellen selbst auf das zulässige Minimum herabgesetzt werden; es existieren hierfür behördliche Vorschriften. Auch die Eigenschaften des Gases spielen dabei eine Rolle; das Problem der Fortleitung schwefelhaltiger Gase auf weite Entfernungen ohne bedeutende Korrosionen ist noch ungelöst.

Den gigantischen amerikanischen Verhältnissen gegenüber spielt der Konsum von Naturgas in den anderen Ländern eine bescheidene Rolle.

Verwendung. Das Naturgas kann entweder als solches (auch komprimiert) oder nach Extraktion des Benzins zur Heizung, Beleuchtung und Krafterzeugung bzw. zur Gasolinerzeugung und sodann für andere Zwecke, zur Herstellung von Kohlenschwarz (Ruß), zur Heliumgewinnung und zur Herstellung verschiedener chemischer Produkte verwendet werden.

Von diesen Verwendungsmöglichkeiten ist naturgemäß jene des Naturgases, wie es aus der Erde kommt, vor allem für Beheizung, dann aber auch für Beleuchtungszwecke die älteste, weil nächstliegende.

Die Verwendung zur Beheizung und Beleuchtung hat lange Zeit in der verschwenderischesten Weise stattgefunden. Diesen Verhältnissen haben strenge Regierungsvorschriften ein Ende gemacht, zumal in jüngster Zeit eine besondere Behörde: der FEDERAL OIL CONSERVATION BOARD die Erdölindustrie überwacht und immer wieder auf ökonomische Arbeit drängt. Die Erkenntnis der ungeheuren Naturgasverschwendung geht auf etwa 15 Jahre zurück, und es ist das Verdienst des BUREAU OF MINES, die Öffentlichkeit auf das Unhaltbare dieses Raubbaues aufmerksam gemacht zu haben (s. R. ARNOLD und F. G. CLAPP, Wastes in the production and utilisation of natural gas and means for their prevention, Bureau of Mines, Technical Paper No. 38, 1913 und J. C. ALLEN und G. A. BURREL, Conservation of Natural Gas. Bureau of Mines, Technical Paper No. 10, ferner T. E. SWIGART und C. E. BEECHER, Manuel for Oil and Gas Operation, Bureau of Mines, Bulletin 132).

Der Verlust an Naturgas-Gasolin, welches aus den verlorengegangenen Gasmengen hätte gewonnen werden können, wird allein für die Zeitperiode von 1904—1921 auf 2500 Million. Gallonen eingeschätzt. Es würde zu weit führen, auf die gesetzlichen Vorschriften sowie auf die technischen Maßnahmen einzugehen, durch die der Verlust heute in gut geführten Betrieben auf ein Minimum herabgesetzt wird.

Verwendung zur Heizung und Beleuchtung.

Anfang 1928 zählte man nach CROSS in den Vereinigten Staaten über 30 000 industrielle Verbraucher, von denen etwa die Hälfte Gas für Zwecke der Krafterzeugung verwendeten, und außerdem gegen 3 000 000 Haushalte, woraus sich der große Umfang der Naturgasverwendung ergibt. 1 m^3 Erdgas wiegt etwa 0,68 *kg* und hat einen Heizwert von etwas über 8000 *Cal.* Bei einem Luftüberschuß von höchstens 15% kann man fast theoretische Verbrennungszahlen (11,2% Kohlensäure in den Abgasen) erreichen. Man erzielt ohne weiteres Temperaturen von 1400—1500° und verdampft mit 1 m^3 Gas leicht 9—10 *kg* Wasser, wobei die Wahl der geeigneten Brenner sehr wichtig, außerdem gründliche Durchmischung von Luft und Gas erforderlich ist (A. BALOGH, *Petroleum* **22**, 332 [1926]; J. O. THOEN, Combustion **11**, 140 [1924], *Chem. Abstracts* **1925**, 392).

Zur Orientierung sei mitgeteilt, daß zur vollkommenen Verbrennung von 1 *Vol.-Tl.* Methan 9,57, Äthan 16,72, Propan 23,92, Butan 31,10, Pentan 38,28 und Hexan 46,46 *Vol.-Tl.* Luft erforderlich sind, ferner, daß bei 20% Luftüberschuß und 10% Kohlensäure in den Rauchgasen der Wärmeverlust 1,2%, bei 120% Luftüberschuß und 5% Kohlensäuregehalt in den Rauchgasen 10% beträgt.

Während eigentlich Naturgas als Beleuchtungsmaterial relativ geringwertig ist (die Leuchtkraft beträgt nur etwa die Hälfte des Steinkohlengases, und es ist schwerer als dieses), ist es doch infolge seiner Reinheit und rauchfreien Verbrennung ein ideales Heizmaterial. In besonderen Fällen ist neben der Vorreinigung zur Entfernung von Wasserdampf, Staub, Schieferteilchen, Salz und flüssigen Kohlenwasserstoffen noch eine Reinigung, insbesondere von Schwefelwasserstoff, erforderlich. Jedenfalls muß das Gas hinreichend gereinigt werden, damit die Meßapparate nicht verstopft und die Leitungen nicht korrodiert werden. Im größten Ausmaße dient das Naturgas zur Beheizung von Glasfabriken (Pittsburg ist das Zentrum der amerikanischen Glasindustrie), in Zement- und Ziegelwerken, Eisenhütten, Backanstalten und selbstverständlich zur Dampfkesselheizung, wofür besondere Brenner erforderlich sind (KERTESZ, *Petroleum* **22**, 338 [1926]; FRANK, *Petroleum* **22**, 335 [1926]).

Da die im Haushalt verwendeten Naturgasbrenner sehr geringen Nutzeffekt zeigen, hat sich das BUREAU OF STANDARDS eingehend mit dem bezüglichen Studium befaßt und festgestellt, daß durch entsprechende Vorkehrungen unter Verdoppelung der Erwärmungsgeschwindigkeit und Herabminderung des Gasverbrauches auf die Hälfte der Nutzeffekt sich auf 45% steigern läßt.

Da Naturgas geruchlos ist, wird es durch besondere Verfahren riechend gemacht, was schon im Hinblick auf Explosionsgefahr und die Forderungen der Feuerversicherungsgesellschaften geschieht. Ein kürzlich veröffentlichtes Handbuch (BUREAU OF MINES, Tech. Paper No. 325 [1922] von R. A. CATELLI) enthält Vorschriften über die zweckmäßige Verwendung im Haushalt und zweckdienliche Apparate. D. J. DEMOREST (Ohio State Unit. Studies 2, No. 5, *Chem. Abstracts* **1926**, 2904) empfiehlt Leuchtgas-Wassergas durch Naturgaszumischung anzureichern. Eine interessante Skizze über die Vorteile der industriellen Naturgasverwendung hat S. W. MEALS (*Mining and Metallurgy* 487, November **1926**) veröffentlicht.

Verwendung in komprimiertem Zustande. Schon 1910 wurden Versuche gemacht, verflüssigtes Naturgas für Lokomotivheizung zu verwenden, 1918 hat J. B. GARNER Butan als Motorbetriebsstoff für Automobile verwendet; neuere Feststellungen ergaben, daß man pro Meile Fahrt 10 cbf Naturgas benötigt, und ähnliche Versuche rühren von der ANGLO-PERSIAN OIL Co. her. Komprimiertes Naturgas (bei 140 *Atm.* Druck in 40-*l*-Stahlflaschen) haben die ungarischen Eisenbahnen eine Zeitlang zur Waggonbeleuchtung verwendet.

WOLSKI hat s. Z. mit Hilfe des LINDE-Apparates Naturgas verflüssigt (*Petroleum* Review **13**, 428), vgl. auch BURRELL-ROBERTSON (Bureau of Mines, Tech. Pap. 131, The Compressibility of natural gas at high pressures).

Besonders erwähnt sei das von SNELLING hergestellte Gasol (hauptsächlich Pentan ÷ Heptan enthaltend); es wird unter 70 *Atm.* Druck hergestellt und in Stahlflaschen transportiert (LELAND, *Engin-Mining Journ.* **94**, 991 [1912]). In letzter Zeit hat man in den Vereinigten Staaten die Erzeugung verflüssigter Gase wieder in größerem Maßstabe aufgenommen; sie bilden bereits unter den verschiedensten Namen, z. B. „Protan", „Gas-Pyrofax", einen großen Handelsartikel und werden für isolierte Heizungs- und Beleuchtungszwecke (nach Art von Blaugas), Leuchtgasanreicherung, zur Herstellung von Lösemitteln u. s. w. zunehmend verwendet. Flüssiges Propan hat den 2,5fachen, flüssiges Butan den 3,25fachen Heizwert wie Naturgas. Auch zur Rußerzeugung sollen sich Propan und Butan besonders eignen, da man aus 28,32 m^3 (1000 cbf) 16,8—17,2 *kg* (37—38 Pfund) Ruß erhält (W. T. ZIEGENHAIN, Oil and Gas Journal **1928**, 168; R. O. NEAL, ebenda, 176, 181; C. WISCARVER, ebenda, **1928**, 154—160). Die Frage des Butangehalts im Erdgas behandeln G. OBERFELL (Oil and Gas Journal **1928**, 88, 194) und L. S. GREGORY (Oil and Gas Journal **1928**, 93, 139, 151). Der Handel verlangt immer mehr butanarmes Naturgas; vgl. auch J. H. TAYLOR (Oil dom., July **1912**) über „canned gas" für Lötzwecke, Handöfen u. s. w.

Naturgas-Gasolin-Erzeugung.

Bereits 1873 hat E. P. BELL entdeckt, daß man durch Kompression aus Naturgas Gasolin abscheiden kann. Als man 1903 Gas von Sisterville, Westvirginien, einige Meilen weit pumpte, zeigte sich, daß sich an tief gelegenen Stellen der Leitung Benzin abschied, so daß man Siphons einschalten mußte. Man sammelte dann das Benzin in Holzfässern und fand hierfür raschen Absatz. 1904 hat dann FASENMEYER systematische Versuche zur Gasolingewinnung angestellt und neben dem Drakebrunnen eine Anlage errichtet, und 1905 kaufte W. RICHARDS von der BESSEMER GAS ENGINE COMP. eine kleine Kompressionsmaschine und komprimierte das Gas in Mayburg, Penna; er nahm ein Patent und errichtete eine Anlage in Hastings (Oil and Gas Journal, 4. Oktober 1923). Die BESSEMER GAS ENGINE COMP., später PETERSON nahmen die Versuche weiter auf, die INGERSOLL RAND CO. lieferte die Kompressoren. 1908 baute die RENO OIL COMP. eine größere Anlage in Westvirginien. 1912 verwendete zuerst PETERSON den Kühleffekt des komprimierten Gases bei der Expansion. 1917 versuchte die OKLAHOMA NATURAL GAS COMP. die Kondensation des Naturgases mit Kältelauge, hergestellt mittels einer Ammoniakkühlmaschine; später verwendete man als Kühlflüssigkeit gekühltes Gasolin.

Die Abscheidung des Naturgas-Gasolins aus dem Naturgas kann erfolgen: durch Kompression, gegebenenfalls verbunden mit Kühlung, durch Absorption, gegebenenfalls verbunden mit Kompression oder Kompression und Kühlung, ev. auch durch Kühlung allein. Die Absorption geschieht unter Verwendung flüssiger (Schwerbenzin, Öl) oder neuerdings fester (aktive Kohle, Silicagel) Absorptionsmittel. Naturgemäß kann bei armem Gase die von Anfang an für reiche Gase (Rohrkopfgas) in Anwendung gebrachte Kompressionsmethode, weil unökonomisch, nicht verwendet werden, und hier hat eben die Absorptionsmethode eingegriffen, zumal es bei dem rapid steigenden Benzinkonsum lohnend wurde, nunmehr auch das in den trockenen Gasen in viel geringerer Menge vorhandene Gasolin zu extrahieren.

Die ursprüngliche Arbeitsmethode war die der Kompression. Bei entsprechend hohem Druck und unter einer jeweils bestimmten sog. „kritischen Temperatur" sind die Kohlenwasserstoffe kondensierbar. Man kann daher unter Zugrundelegung einer bestimmten zur Verfügung stehenden Temperatur, z. B. des Kühlwassers oder der Wintertemperatur oder einer durch künstliche Kühlung erzeugten tiefen Temperatur, von den das Naturgas zusammensetzenden Kohlenwasserstoffen einen mehr oder minder großen Prozentsatz verflüssigen, Arbeitsmethoden, welche in der Technik der Gasverflüssigung längst verwendet werden. Man hat anfangs gewöhnliche Kompressoren, die in einer Stufe arbeiten, dann später zwei- oder auch mehrstufige Kompressoren verwendet. Die Kompression mit oder ohne Kühlung wurde dann vielfach mit Expansion verbunden. Diese erzeugte Kälte, die man wieder auf das Gas einwirken ließ, wodurch sich die Kondensate ausschieden. Wie schon früher angedeutet, sind die Kompressionsverfahren mit oder ohne Kühlung bzw. die Kühlverfahren mit oder ohne Kompression und beide wieder verschiedentlich kombiniert mit Expansion hauptsächlich nur für reiche Gase geeignet, wogegen bei aus fast reinem Methan bestehenden oder durch Luftgehalt stark verdünnten Gasen unwirtschaftlich hohe Drucke erforderlich wären; hier ist man nun zu der in anderen Industrien, z. B. der Steinkohlenteerindustrie, längst üblichen Methode der Extraktion durch Waschung (Absorption) übergegangen oder zur Verwendung von festen Absorptionsmitteln, welche die kondensierbaren Bestandteile aufzusaugen vermögen. Ähnliche Methoden sind ja beispielsweise zum Auswaschen des Benzols aus dem Leuchtgase, zur Entfernung flüchtiger Stoffe (Alkoholdämpfe, Benzindämpfe u. s. w.) aus Luft in den verschiedensten Ausführungen üblich (s. Wiedergewinnung von Gasen und Dämpfen).

Bei der Naturgasindustrie handelt es sich um die Bewältigung einerseits außerordentlich großer Gasmengen, andererseits darum, daß ein nur teilweise lagerbeständiges Kondensat erhalten wird, weil, wie aus der obigen Tabelle ersichtlich ist, ein Kondensatgemisch vorliegt, in welchem bei Normaltemperatur gasförmige Bestandteile vorhanden sind; diese, wie sie in Amerika genannt werden, „wilden" Bestandteile mußten durch „Abwitterung" wieder verloren gegeben werden: ein selbstverständlich unökonomisches Verfahren, weil man für diese oft die Hälfte und mehr des Kondensates ausmachenden Bestandteile die Kondensationsarbeit mit aufwenden mußte. Die neueren Verfahren gehen daher dahin, diese leichten, nicht lagerbeständigen Anteile zu isolieren bzw. gesondert zu verwerten, wodurch gleichzeitig auch eine „Stabilisierung" des Gasolins bewirkt wird.

Als Absorptionsmaterial dient in der Hauptsache sog. mineral seal oil. Man hat heute die Absorptionseinrichtungen durch Verwendung von Wärmeaustauschapparaten außerordentlich vervollkommnet und zu hoher Leistung gebracht. Das erzeugte Absorptionsbenzin wird dann mit dem Raffineriebenzin gemischt („Blending"), und die Mischungen müssen natürlich den Marktverhältnissen, vor allem den

Jahreszeiten angepaßt werden. Wie die später angeführte Statistik zeigt, sind Anlagen, welche mit aktiver Kohle arbeiten, in Amerika noch in der Minderzahl, während in Europa relativ bedeutend mehr Anlagen sich dieses außerordentlich gründlich durchgearbeiteten und wirtschaftlichen Verfahrens bedienen; gegebenenfalls werden hier wie dort die Verfahren der Absorption mit flüssigen und festen Absorptionsmitteln derart kombiniert, daß man erst die Haupt(Gasolin)menge mittels Öls u. s. w. herausholt, den Rest mit Kohle entfernt. Bezüglich der Details sei folgendes mitgeteilt:

Kompressionsmethode. Das Gas gelangt, gegebenenfalls durch eigenen Druck und nach ev. Vorreinigung, meist nach Absaugen aus der Grube durch Pumpendruck, in den Niederdruckzylinder eines 2stufigen Kompressors, von da in die Niederdruckschlangen; das dort kondensierte Gas gelangt in einen Auffangbehälter, das nicht kondensierte tritt in den Hochdruckzylinder über, gelangt von da wieder in Schlangen, von wo das Hochdruckkondensat in ein anderes Sammelgefäß abläuft; aus dem Oberteil dieses letzteren geht das Gas in einen Satz von zwei Schlangen. Der Oberteil der Doppelschlange ist vom Unterteil abgesondert. In dieser Doppelschlange bzw. im Außenrohr derselben findet Verdampfung statt, wodurch das durch das Innenrohr strömende Gas abgekühlt wird. Man arbeitet auf der Niederdruckseite mit etwa 3 *Atm.* und mehr, auf der Hochdruckseite mit etwa 15 *Atm.*, was sich natürlich nach der besonderen Art des Gases richtet. Man behandelt so Gase, die bis etwa rund 1 Gallone Kondensat auf 1000 cbf geben.

Die ersten Anlagen, die fast durchweg Kompressionsanlagen waren, hat man allmählich durch Absorptionsanlagen ergänzt.

Absorptionsmethode. Die erste Ölabsorptionsanlage baute die HOPE NATURAL GAS CO. in Hastings 1913 durch J. G. PEW; die Vorarbeiten reichen bis 1906 bzw. 1911 (G. M. SAYBOLD, *A. P.* 989 927) zurück. Zur Absorption dient in der Regel ein Petroleumdestillat von etwa 0,849 und mehr *spez. Gew.* Ein typisches Öl hat z. B. 0,870 *spez. Gew.*; Siedebeginn etwa 270⁰, Endpunkt etwa 370⁰. Daneben werden auch andere Öle verwendet, Kreosotöle, Tetralin (BRÉGEAT-Verfahren) u. s. w. Ohne hier auf die verschiedenen Details eingehen zu können, sei erwähnt, daß das (nötigenfalls vorbehandelte) Gas in schmale und zumeist hohe, vertikale, oft auch horizontal angeordnete Absorber tritt, in welchen durch Verteileinrichtungen verschiedenster Art (Holzhürden u. s. w.) eine innige Berührung mit dem die Absorber herabrieselnden oder durchströmenden Waschmittel bewirkt wird.

Da mit zunehmendem Arbeitsdruck die Absorption des Benzins in Öl steigt, das Gasvolum aber sinkt und die Anschaffungskosten für die Apparatur dadurch wesentlich herabgedrückt werden, trachtet man unter möglichst hohem Druck zu arbeiten.

Da die Temperatur dem Druck entgegenwirkt, d. h. die Löslichkeit des Benzins im Waschöl durch erhöhte Temperatur vermindert wird, muß man die Absorber oft sehr gut isolieren; gelegentlich verwendet man auch Wasserberieselungseinrichtungen. Die Waschflüssigkeit selbst läßt man so lange zirkulieren, bis die fortlaufende Kontrolle anzeigt, daß weiteres Benzin nicht mehr absorbiert wird, bzw. bis die Kontrolle des Gases eine entsprechend hohe Entbenzinierung ergibt. In der Praxis kontrolliert man, vollkommene Dichtheit der Apparatur vorausgesetzt, durch Bestimmung des *spez. Gew.* Das angereicherte Waschöl wird nun in Destillierapparaten, die entweder mit Dampf oder mit Feuer geheizt werden, entbenziniert, das entbenzinierte heiße Öl durch Wärmeaustauscher geschickt, die im Gegenstrom mit dem rohen Waschöl arbeiten, so daß dieses vorgewärmt wird, und man hat auch hier heute weitgehendste Wärmeausnutzung erzielt. Neuerdings werden auch hier die in die Erdöldestillationstechnik immer mehr eingeführten Rohrblasensysteme verwendet. Die Destillation des Naturgas-Gasolins verbindet man heute mit scharfer Fraktionierung, indem man die Blasen unmittelbar mit Fraktioniertürmen verbindet und teilweise auch mit Raffinationseinrichtungen (Streichenlassen der Benzindämpfe durch Fullererde oder ähnliches Material), um schädliche Bestandteile bzw. schwere Kohlenwasserstoffe zurückzuhalten, so daß man heute aus den Naturgas-Gasolin-Anlagen nicht mehr ein Produkt erhält, welches erst in der Raffinerie unter unvermeidlichen Verlusten und neuerlichen Kosten redestilliert und raffiniert werden muß, sondern direkt marktfähige Ware von guter Fraktionierung. Man baut heute Anlagen, die in 24^h 50 Million. cbf verarbeiten und 75 000 Gallonen Benzin liefern (Oil and Gas Journal **1928**, 17).

Erwähnt sei, daß man in den Vereinigten Staaten in großem Ausmaße transportable Gasolingewinnungsanlagen verwendet, welche man rasch von Brunnen zu Brunnen transportieren kann, wodurch man nach Erschöpfung der Brunnen keine überflüssigen Investitionskosten aufgewendet hat, andererseits bei plötzlicher

Erbohrung eines Brunnens in kürzester Zeit die Benzinextraktion in Betrieb setzen kann. Eine solche Anlage, die bei etwa 3 *Atm.* Druck täglich 2,500.000 *cbf* verarbeitet und nicht mehr als 3 Waggonladungen umfaßt, stellte sich vor kurzem auf 12 000 $.

Kohle-Absorptionsmethode. Diese Methode wurde zuerst im Jahre 1918 von BURRELL und OBERFELL im kleinen und dann in einer Anlage in Bradford ausprobiert (erste Großbetriebsanlage 1919 in Levis Run), und es zeigte sich, daß man bessere Ausbeute und besseres Gasolin erhält, die Anschaffungs- und Betriebskosten wesentlich geringer sind als bei den anderen Verfahren. Während die Absorptions- und Kompressionsanlagen immerhin beträchtlichen Arbeitsdruck erfordern, ist er hier mäßig. Im Prinzip wird so gearbeitet, daß das Naturgas mit der aktiven Absorptionskohle in innige Berührung gebracht wird, wobei man je nach dem Benzingehalt des Gases eine bestimmte Höchstgeschwindigkeit des Gasstromes innehalten und den Sättigungsgrad der Kohle berücksichtigen muß; bei richtiger Geschwindigkeit absorbiert die Kohle etwa 25 *Gew.-%*. Hierbei spielt natürlich auch die Qualität der Kohle eine große Rolle, insbesondere ihre Festigkeit und ihre Widerstandskraft beim Erhitzen; denn nachdem die Kohle gesättigt ist, wird sie zumeist durch überhitzten Wasserdampf entbenziniert. Man gestaltet das Verfahren kontinuierlich, indem man 3 Absorber (und mehr) derart zusammenarbeiten läßt, daß, während ein Absorber in Tätigkeit ist, der zweite gedämpft wird und der dritte sich in der Abkühlungsphase befindet.

Die Holzkohleverfahren sind speziell in Europa durch die METALLBANK und METTALLURGISCHE GESELLSCHAFT (CARBO-UNION), Frankfurt, die nach dem BAYER-Verfahren arbeitet, auf eine hohe Stufe der Vollkommenheit gebracht worden, und I. EDELEANU hat erst kürzlich in einem ausführlichen Bericht an das Institut der Petroleumtechnologen in London (Dezember 1927) die Details des Verfahrens geschildert. In Frankreich wird Kohle hierfür nach den Patenten von ED. URBAIN hergestellt.

Verfahren, statt Kohle das als Absorptionsmittel für viele Zwecke heute verwendete Silicagel zur Entbenzinierung von Naturgas zu verwenden, sind in den Vereinigten Staaten versucht und insbesondere ist die Absorption von Butan durch Silicagel studiert worden. Unter Umständen hat man kombinierte Verfahren vorgeschlagen; es scheint aber, daß die Versuche mit Silicagel noch zu keinem abschließenden Resultat geführt haben.

Stabilisierung. Man hat unter diesem Titel die verschiedensten Vorschläge veröffentlicht, um das nach einer der geschilderten Methoden erhaltene Naturgas-Gasolin lagerbeständig zu machen und die hohen Verdunstungsverluste, insbesondere im Sommer zu vermeiden oder doch wesentlich herabzumindern. Im Wesen handelt es sich bei all diesen Methoden und damit verbundenen Apparaten um Einrichtungen für scharfe Fraktionierung, welche bisher in Amerika nicht verwendet worden waren, obwohl man sie in der europäischen Erdöltechnik schon seit Jahrzehnten in den verschiedensten Ausführungsformen benutzte.

Die Entbenzinierung wurde von den Naturgasverbrauchern mit scheelen Augen angesehen, weil die Extraktion des Benzins einen Wert- bzw. Calorienverlust bedeute. Praktisch steht aber die Sache so, daß naturgemäß das im Naturgas verbrannte Benzin nur den Heizwertpreis erzielt, während das extrahierte Benzin, z. B. im Gemisch als Motorbenzin, einen viel höheren Preis hat, und es haben insbesondere vom BUREAU OF MINES durchgeführte Kontrollversuche ergeben, daß der Verlust an Calorien sich bei trockenem Gas um 1% herum bewegt, bei reichem Gas aber 10—12% betragen kann. In der Praxis kann man mit 0,9—5% rechnen. Der Volumverlust schwankt in ähnlichen Grenzen. Natürlich wird durch die Extraktion des Benzins die Zusammensetzung des Gases an sich geändert.

Anschaffungskosten. BURRELL gibt für die gleiche Tagesleistung die Anschaffungskosten einer Kompressions- und Ölabsorptionsanlage als fast gleich, die einer Holzkohlenanlage als etwas größer an, was den Angaben von anderer Seite widerspricht. Man muß wohl diese Angaben auf entbenziniertes Gas gleichen Entbenzinierungsgrades beziehen, da ja die Holzkohlenanlagen weitgehender entbenzinieren als die normalen Kompressions- und Ölabsorptionsanlagen.

Bei der Herstellung des Naturgas-Gasolins spielt der Schwefelgehalt des Gases eine große Rolle. So stößt beispielsweise die Verarbeitung sehr großer Gasmengen im Panhandle-Feld auf die Schwierigkeit, das Gas in rationeller Weise zu entschwefeln, weil bekanntlich die Entschweflung des Benzins hohe Kosten verursacht. Nach G. P. BUNN (Oil Gas Journ. **25**, 110) erfolgt die Entschweflung des Naturgas-Gasolins mit Hypochlorit oder mit alkalischer Bleiglätte.

Verwendung von Naturgas-Gasolin. Die Naturgaskondensate werden hauptsächlich in gemischtem Zustande verwendet. Je nach der Jahreszeit werden 10—50% dem Motorbenzin zugemischt (vgl. G. B. DOW, *Bureau of Mines*. Ser. 2279, Sept. **1921**). Man hat sich neuerdings auch mit der Frage der Verwendung von Naturgasolin als häuslichem Brennmaterial befaßt und mit dem Wert des Naturgasbenzins als Motortreibmittel, nachdem Versuche gezeigt hatten, daß es Antiklopfeigenschaften hat und größere Leistung gibt bzw. daß entsprechender Zusatz von Rohrkopfgasolin den Wert des Benzins erhöht. Von Interesse sind Versuche, hochflüchtiges Naturgas-Gasolin als Kühlmittel in der Paraffinfabrikation zu verwenden. Durch Chlorierung gelangt man ferner vom Pentan zu Amylchlorid, welches mit essigsaurem Natrium Amylacetat gibt.

Die ASSOCIATION OF NATURAL GASOLIN MANUFACTURERS hat Qualitätsvorschriften für Naturgas-Gasolin herausgegeben, wobei die Untersuchung auf Grund der Angaben der AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS zu erfolgen hat. Es werden im ganzen 5 Qualitäten AA, A, BB, B und C unterschieden. Man verlangt übrigens außerdem strenge Prüfung auf Schwefelgehalt („Doktortest").

Die amerikanischen Eisenbahnen haben für den Transport von Naturgasolin besondere Cisternenwagen. Der Transport ist durch strenge Vorschriften geregelt und der frühere große Transportverlust dadurch wesentlich eingeschränkt. Interessant ist, daß heute das Naturgas-Gasolin auch durch Leitungen transportiert wird, u. zw. seitens der SHELL-COMP. von Californien, die es auf 100 Meilen pipet (und Besitzerin der beiden größten Naturgas-Gasolin-Anlagen der Welt ist), wobei die Leitung über zwei Höhenrücken von 1000 bzw. 1600 Fuß Höhe geführt und durch eine automatische Pumpanlage kontrolliert wird. Die Long-Beach-Anlage der SHELL produziert ungefähr 170 000 Gallonen Gasolin täglich (etwa 650 000 *l*).

Kohlenschwarz- (Ruß-) Erzeugung.

Die Gewinnung von Ruß aus Erdgas erfolgt durch unvollständige Verbrennung des letzteren. Sie wird ausführlich unter Kohlenstoff beschrieben. Die erste Anlage zur Erzeugung von Gasruß aus amerikanischem Erdgas wurde angeblich von PETER NEFF 1885 in Banbier, Ohio, gebaut. Die Gasrußgewinnung hat sich seither zu einer außerordentlich wichtigen Industrie entwickelt, wenngleich nicht verhehlt werden darf, daß diese Erzeugungsmethode außerordentlich unwirtschaftlich ist. Man erzeugt den Ruß durch unvollkommene Verbrennung und erhält aus hoch methanhaltigen (also trockenen) Gasen nur geringe Ausbeuten (nach amerikanischen Angaben etwa 0,8 Pfund aus 1000 cbf eines Gases mit 94,12% Methan und 3,44% Äthangehalt), dagegen aus äthanreichen Gasen beispielsweise 1,4 Pfund (Gas mit 46,45% Methan und 43,1% Äthangehalt); man zieht daher äthanreiche Gase vor. Die vorherige Extraktion von Benzin scheint auf die Rußgewinnung keinen Einfluß zu haben.

Die außerordentlich unwirtschaftliche Verwendung von Naturgas für Rußerzeugung hat im Zuge der eben jetzt an der Tagesordnung stehenden Ersparungsmaßnahmen in den Vereinigten Staaten vielfach zu gesetzlichen Verboten der Verwendung von Naturgas zur Rußerzeugung bzw. zur Einschränkung der Erzeugung geführt, so daß diese Industrie in einzelnen Staaten glatt verboten worden ist. In gewisser Hinsicht wirkt dieses Verbot befruchtend, weil dadurch der Ansporn gegeben wurde, bessere Arbeitsmethoden zu ersinnen. Die Versuchsstation des BUREAU OF MINES, Pittsburg, befaßt sich seit mehreren Jahren mit der Frage der Herstellung von Lampenschwarz aus Öl auf elektrischem Wege, wobei man natürlich billige elektrische Kraft verwenden muß.

Wenn man bedenkt, daß täglich mehrere hundert Million. cbf Gas verbrannt werden und daß etwa nur $1^1/_2-3^1/_2$% des Gesamtkohlenstoffgehaltes des Gases ausgenutzt werden, kann man die Verbesserungsfähigkeit dieser Industrie ermessen, die aber andererseits heute für die Automobilreifenfabriken eine Lebensnotwendigkeit ist, weil, seitdem Zinkoxyd als Füllmittel wegen seines hohen Preises nicht mehr in Frage kommt, der Verbrauch an Ruß für diese Zwecke ununterbrochen zunimmt.

Verwendung. Rund die Hälfte der erzeugten Rußmenge geht an die Gummiindustrie, dann folgen als Abnehmer die Druckerschwärze- und Farbenindustrien und verschiedene sonstige kleine Anwendungsgebiete.

Für die Prüfung der Naturgase auf Ruß-Ausbeute gelten bestimmte Vorschriften.

Heliumgewinnung aus Naturgas.

In den Naturgasen finden sich neben Helium auch die Edelgase Neon und Argon und auch Radiumemanation, doch hat heute nur die Heliumgewinnung praktisches Interesse.

H. P. CADY und D. F. MCFARLAND haben zuerst 1907 im Gas eines 500 Fuß tiefen Brunnens von Dexter, Kansas, Helium nachgewiesen und wurden zur Untersuchung veranlaßt, weil das Gas nicht brannte. Man fand neben 80% Stickstoff einen Gehalt von über 1,8% Helium. Es wurden später Heliumvorkommen auch in Canada, in javanischen Brunnen und an anderen Orten festgestellt, doch handelt es sich um beschränkte Mengen. Obenan stehen heute die Vorkommen in Kansas und Texas. Es wurden noch während des Krieges (im Frühling 1918 in Fort Worth) für die Zwecke der Ballonfüllung mit Helium als Ersatz für Wasserstoff seitens der Regierung Anlagen errichtet. Jene von Fort Worth konnte 1927 150 000 000 cbf Gas monatlich verarbeiten. Wie die früher erwähnten Analysen zeigen, ist die größte bisher im Naturgas entdeckte Heliummenge über 3%.

Herstellung. Sie beruht im Prinzip auf fraktionierender Verflüssigung des Erdgases nach den Methoden, wie sie LINDE zur Verflüssigung der Luft in den Großbetrieb eingeführt hat, bzw. nach den Verfahren von CLAUDE. Es werden erst alle Bestandteile bis inklusive Stickstoff, der sich bei -195^0 verflüssigt, entfernt und das zum größten Teil aus Helium bestehende Restgas abgepumpt und weiter gereinigt. Das Helium selbst wird bei -268^0 flüssig. Das verflüssigte Helium kommt in Zylinder von $1^1/_2$ cbf Füllung, welche bei 140 *Atm.* Druck 175 cbf enthalten. 600 solcher Zylinder machen eine Waggonladung aus, und es sind heute bereits auch Kesselwagen für Helium, die bei einem Druck von 140 *Atm.* 5810 m^3 fassen, gebaut worden. Über weitere Einzelheiten und Verwendung s. Edelgase, Bd. **IV**, 103.

Gewinnungskosten. Während 1917 1 cbf (28,3 *l*) Helium noch 1500 $ kostete, ist man heute auf 4,5 ct heruntergekommen. Es ist eben jetzt der Regierung der Vereinigten Staaten der Betrag von 1 000 000 $ zur Errichtung weiterer Fabriken zur Verfügung gestellt worden, da man zur Luftschiffüllung außerordentlich große Mengen benötigt, weswegen man auch in letzter Zeit Einrichtungen getroffen hat, um das gebrauchte Helium wieder zu reinigen. Angesichts der Knappheit sind für wissenschaftliche und technische Zwecke bloß 5000 cbf freigegeben, und inzwischen hat die Regierung mit der AMARILLO OIL CO. in Texas einen Kontrakt abgeschlossen zur Errichtung einer neuen Heliumanlage unter Verwendung des von dieser Gesellschaft erzeugten Gases.

Verschiedene Verwendung von Naturgas.

Es handelt sich hier in erster Linie um die Herstellung chemischer Produkte, u. zw. hat man vor allem versucht, durch Chlorierung von Naturgas zu den verschiedenen Chlorkohlenwasserstoffen zu gelangen. Auf das Chlorieren von Naturgas bzw. Methan sind zahlreiche Patente genommen worden (s. auch Methan), aber die Verfahren sind anscheinend noch nicht technisch durchgeführt. Wo Naturgas mit größerem Gehalt an Äthan und höheren Kohlenwasserstoffen verarbeitet werden kann, lassen sich ebenfalls die entsprechenden Chlorverbindungen und dann daraus Alkohole herstellen (s. auch Bd. **II**, 715).

Schon im Jahre 1909 wurde zur Herstellung von Alkohol aus Naturgas die CONTINENTAL NATURAL GAS ALCOHOL COMP. in Wheeling, Westvirginien, gegründet. Man wollte nach einem Patent von HATZFELD aus 5000 cbf (141 585 *l*) ungefähr 50 Gallonen (189 *l*) Alkohol gewinnen. Es sei hier bemerkt, daß die STANDARD OIL CO. von New Jersey seit einiger Zeit einen Alkohol (Isopropylalkohol „Petrohol") erzeugt nach einem Verfahren von C. OTIS, wobei von Propylen ausgegangen wird, welches sich in den Destillationsgasen findet. STAEHELIN (Monit. du pétr. roum. **1925**, 971) beschreibt ein Verfahren von BANK der Umwandlung von Methan in Acetylen, wonach 1 m^3 Naturgas 338 *l* Acetylen geben soll, das zur Fabrikation von Aceton, Äthylalkohol und Essigsäure dienen kann.

Das Canadische Bergamt hat mit canadischem Naturgas Versuche gemacht, die sich auf Oxydation, Hydrierung, Bildung von Äthylen und ähnliche Reaktionen

beziehen. Andere Versuche betreffen die Herstellung von billigem Wasserstoff aus Erdgas und die Herstellung von Elektrodenkohle. Jedenfalls unterliegt es keinem Zweifel, daß sich auf der Verarbeitung von Naturgas eine synthetisch-chemische Industrie aufbauen läßt und daß man dadurch zu höherwertigen Produkten gelangt, als dies heute nach Extraktion des Gasolins bei Verwendung von Naturgas für Heizungs- und Beleuchtungszwecke bzw. für Rußfabrikation der Fall ist. Der Nutzeffekt ist in beiden Fällen minimal.

Patente.

Direkte Verwendung. Von den unzähligen Patenten seien hier erwähnt:

A. SCHÄFER, *A. P.* 297 638 [1884]. Benutzen von Naturgas als Brennmaterial. – CRAWFORD-MAAG-SCHILL, *D. R. P.* 293 961. Abscheidung leicht siedender Kohlenwasserstoffe der Methanreihe aus Kohlenwasserstoffgemischen. – CLAUDE-JORDAN (L'AIR LIQUIDE), *A. P.* 1 497 546. Behandlung natürlicher Gase. – G. O. CURME JUN., *A. P.* 1 422 282–5. Extraktion von Acetylen aus Naturgas. – F. G. SPRINGER, *A. P.* 370 359 [1887]. Behandlung von Naturgas. – C. D. PETTS, *A. P.* 457 245 [1891]. Apparat zum Brennen von Naturgas. – LAVINGTON, *E. P.* 15172 [1909] Metallurgischer Ofen zur Beheizung mit Naturgas. – W. F. M. MCCARTY, *A. P.* 410 430 [1889]. Verfahren zur Fabrikation von Stahl direkt aus Erz unter Anwendung von Naturgas.

Erzeugung von Naturgas-Gasolin. APPARATE-VERTRIEBSGESELLSCHAFT M. B. H., *D. R. P.* 329 412. Gewinnung niedrig siedender Flüssigkeiten aus Gasgemischen oder Gasdampfgemischen. – ALLGEMEINE VERGASUNGSGESELLSCHAFT M. B. H., *D. R. P.* 337 054, 346 112. Flüchtige Kohlenwasserstoffe aus Gasgemischen, Naturgas u. s. w.; ferner *D. R. P.* 384 106. – BREGEAT, *E. P.* 201 119. Abscheiden flüchtiger Flüssigkeiten aus solche enthaltenden Gasen. – G. A. BURRELL nnd G. G. OBERFELL, C. L. VORESS, *A. P.* 1 595 683 [1920, 1926]. Verwendung aktiver Kohle. – R. BUSCH, *Ö. P. a.* 3211 [1920]. Benzin aus Erdgasen und leichten Kohlenwasserstoffdämpfen. – G. EGLOFF (UNIVERSAL OIL PRODUCTS CO.), *A. P.* 1 575 905 [1920]. Mischen und Reinigen von leichten Kohlenwasserstoffen. – J. P. FOUCART, *A. P.* 1 195 158. Gewinnung von Gasolin und Naturgas. – J. L. GRAY, *A. P.* 993 976. Rohrkopfgasolin aus Gas. – GRIG und SMITH, *A. P.* 42121 [1864]. Gasheizung. – GRÖLING, *Ö. P.* 43735. Verflüssigung von Naturgas; *Ö. P.* 49927. Veredelung von Schwerbenzin mit Abgasen der Destillation oder mit Grubengasen aus Petroleumbrunnen; *A. P.* 1 456 953 [1923]; *E. P.* 30929 [1909]; Trennen von Erdgasen und Destillationsgasen in Gasolin und andere Bestandteile. – T. E. HAYNES, *Canad. P.* 245 587 [1924]. Verwendung von verflüssigtem Stickstoff und Wärmeaustauschern, ferner von partiellem Vakuum und aktiver Kohle. – HEINZERLING, *A. P.* 575 714 [1897]. Kompressor. – HOPE NATURAL GAS COMP., *Ö. P.* 92300. Propan und Butan in flüssiger Form aus Gasgemischen. – D. HASTINGS und W. BRINK, *A. P.* 867 505. Kompression. – INGERSOLL RAND COMP., *E. P.* 164 727. Kühlen. – JOHNSON, *A. P.* 54917 [1866]. Verflüssigen der Dämpfe. – T. L. KERR, *A. P.* 1 503 792. Mischen von Gasolin. – W. E. KNOX, *A. P.* 1 433 956. Raffination von leichten Kohlenwasserstoffen aus Gasen. – KOPPERS, *A. P.* 1 107 803. Kohlenwasserstoffe aus Naturgas. – W. G. LAIRD, *A. P.* 1 541 514 [1925]. Kohlenwasserstoffe aus Naturgas. – W. L. LEWIS, C. S. VENABEL, R. E. WILSON, *A. P.* 1 496 757. Trennen von Gasen durch Diffusion. – MARTINI und HÜNECKE, *Ö. P.* 91 142 [1920]. Benzin- und Erdgasgewinnung bei der Erdölförderung. – E. S. MERRIAM, *A. P.* 1 457 786. Gasolingewinnung. – JEFFRIES NORTON, *A. P.* 1 354 056 [1925]; *A. P.* 1 354 057 [1915]. Gasolingewinnung. – C. S. PALMER, *A. P.* 1 504 265. Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen. – V. PANTENBURG, *D. R. P.* 347 600. Waschen von Gasen mittels der aus den Gasen ausgeschiedenen Kondensate. – PETERSON, *Belg. P.* 267 614. Verflüssigtes Äthan, Propan und Butan aus Naturgas. – F. RASCHIG, *Ö. P.* 84645. Entbenzinierung von Erdgasen. – J. A. RAFFERTY, *A. P.* 1 429 175. Beständigmachen von Naturgasolin. – C. C. REED, *A. P.* 1 456 570. Extraktion flüssigen Gasolins aus Gasen. – G. M. SAYBOLD, *A. P.* 989 227. Naptha aus Gasen. – J. F. SAUNDERS, *A. P.* 1 393 248/9. Propylen. – SILICA GEL CORPORATION *E. P.* 227 309. Trennen eines Gases aus einem Gasgemisch. – SNELLING, *A. P.* 1 056 845. Naturgas-Gasolin. – LE SUEUR, *A. P.* 668 197. Flüssiges Methan aus Naturgas. – L'AIR LIQUIDE (SOCIETÉ ANON. CLAUDE), *F. P.* 528 458 [1921]. Ausnutzung von natürlichen Gasen. – TH. A. STANCLIFF, *A. P.* 1 493 871. Naturgasolinerzeugung. – E. A. STARKE, *A. P.* 1 439 921. Gasolingewinnung. – C. L. STOK, *A. P.* 447 848. Abscheidung von Flüssigkeiten aus Naturgas. – H. E. THOMPSON, *A. P.* 1 523 313/4. Gasolin aus Naturgas; ferner *A. P.* 1 429 175. – G. H. TABER, *A. P.* 1 390 472. Gasolingewinnung. – LEO WALLERSTEIN, *A. P.* 1 516 166. Gasolingewinnung. – P. YOUKER, *A. P.* 1 520 627. Gasolingewinnung. – WILLIAM YOUNG, *E. P.* 3132 [1875]. Erhalten von Kohlenwasserstoffdämpfen aus Gasen.

Verschiedene Patente. E. E. AYRES JUN., *Can. P.* 278 537 [1928]. Alkohol aus Naturgas. – HOLZVERKOHLUNGSINDUSTRIE A.-G., *D. R. P.* 393 550 [1921]. Chlorieren von Methan. – TOLLOZKO, *Ö. P.* 58273. Chlorprodukte aus Erdgas. – ELEKTROCHEMISCHE WERKE M. B. H., BOSSHARD, STEINITZ und STRAUSS, *D. R. P.* 391 745. Herstellung von Bromderivaten aus Methan. – KNAPP, *A. P.* 1 023 783. Acetylen aus Naturgas. – STRACHE, *E. P.* 147 196. Säuren aus Naturgasen. – J. GRUSZSKIEWICZ, *Ö. P.* 77644 [1913]. Diolefine und kautschukähnliche Produkte aus Erdgas. – DEUTSCHE PETROLEUM-A.-G., *D. P. a.* 34965 [1918]. Verfahren zur Herstellung von Calciumsulfid durch Reduktion von Gips oder Anhydrit mit Erdgas. – C. D. YARMETT, *A. P.* 1 376 100. Brennmaterial aus Naturgas und flüssigen Kohlenwasserstoffen. – K. PRINZ ZU LÖWENSTEIN und F. HAUFF, *Ö. P.* 79014. Verwendung von Methankohlenstoff zur Stickstoffbindung. – R. SCHMAUZ, *D. R. P.* 339 492 [1920]. Carbonisierung von flüssigem Kalk durch Erdgas. – A. CLARKE, *A. P.* 1 461 445. Bestimmung von Gasolin in Gas. – OBERFELL und BURRELL, *A. P.* 1 455 407. Tragbarer Apparat zur Extraktion von Dämpfen (Gasolin) aus Gasen.

Untersuchung. Im allgemeinen erfolgt die Untersuchung des Naturgases nach den in der Gastechnik üblichen Methoden. G. A. BURRELL und F. M. SEIBERT haben im Bulletin 42 des *Bureau of Mines* 1913 die Methoden genau angegeben. Sie erstrecken sich im allgemeinen auf die Feststellung des Gehaltes an Kohlensäure, Stickstoff und Paraffinkohlenwasserstoffen. Neuere Methoden, bei denen aktive Kohle verwendet wird, bezwecken den Gehalt bzw. die Ergiebigkeit an Naturgas-Gasolin durch Kohleabsorption festzustellen, desgleichen die Rußausbeute, s. auch R. T. ELWORTHY, National Petr. News, September 1924, worin die Untersuchung von Naturgas, auch jene auf Heliumgas erwähnt werden (s. auch *Bureau of Mines*, Bull. 197).

Statistik. Vorausgeschickt sei, daß am 1. Juli 1928 in den Vereinigten Staaten 22¼ Millionen Motorfahrzeuge registriert worden sind, und daß die bisher den Verbrauchsschätzungen zugrunde gelegte Zahl von 541 Gallonen pro Wagen und Jahr an Benzin voraussichtlich überschritten wird. Dies soll darum hier erwähnt werden, weil es die rapide Entwicklung der Naturgas-Gasolin-Industrie erklärt, welche zur Herabminderung des Benzinmangels wesentlich beiträgt.

Naturgas. 1926 wurden in den Vereinigten Staaten 1 313 019 Million. Kubikfuß Naturgas gewonnen, hiervon wurden 1 206 000 Million. Kubikfuß zur Gasolinerzeugung extrahiert, 1 024 000 Million. Kubikfuß wurden für industrielle Zwecke verwendet, mit eingeschlossen 131 000 Million. Kubikfuß, welche auf Ruß verarbeitet wurden. Außerdem wurden 289 000 Million. Kubikfuß für häusliche Zwecke konsumiert, und die Zahl der Verbraucher betrug 3 731 000.

Während die häuslichen Verbraucher im Durchschnitt 58,1 Cent pro 1000 Kubikfuß loco Verbrauchsstelle zu bezahlen hatten, betrug für die industriellen Konsumenten der Gaspreis loco Verbrauchsstelle nur 12,8 Cent im Durchschnitt.

Der Verbrauch an Naturgas betrug

1922 . . . 762 546 Million. Kubikfuß,
1923 . . . 1 006 976 „ „
1924 . . . 1 141 521 „ „

für 1927 wird die Produktion auf 1 400 000 Million. Kubikfuß geschätzt. S. auch E. DAVIS (*Mining and Metallurgy*, August 1926. Petr. Times **1926**, 590) über den Wert des Naturgases in den Vereinigten Staaten. Nach AILHEWS (ebenda **1928**, 146) existieren etwa 75 000 Meilen Haupt- und Verteilungsleitungen und etwa 45 000 aktive Bohrlöcher. Die Kosten einer 250 Meilen langen Leitung für 100 Million. Kubikfuß täglich werden mit 13—18 Million. $ angegeben.

Demgegenüber ist die Produktion der anderen Naturgasgebiete recht gering. Für Siebenbürgen wird die Erzeugung im Jahre 1926 mit 241 Million. m^3 angegeben, wovon 213½ für industrielle Zwecke verwendet wurden. Für ganz Rumänien stellen sich die Zahlen auf 376 Million. m^3 bzw. 347,4.

Die polnische Statistik gibt die Naturgasproduktion von 1925 mit 535 Million. m^3 an, wovon 22% behufs Gasolingewinnung behandelt wurden, welche Zahl dann später wesentlich angestiegen ist.

Naturgas-Gasolin. Das Ansteigen der Naturgas-Gasolin-Erzeugung in Amerika von 1904, wo es nur eine einzige Anlage gab, bis 1916, wo bereits 594 Anlagen arbeiteten, kennzeichnet G. EGLOFF in einem Artikel des Oil and Gas Journals **16**, 42 [1918]. Demzufolge hatte die Jahresproduktion an Rohrkopfgasolin 1904 4000 Gallonen betragen und stellte sich 1906 bereits auf über 104 Million. Gallonen. Seit jener Zeit ist die Ausbeute noch viel rascher gewachsen; sie betrug 1920 384 744 000 Gallonen, 1925 1 127 470 000 Gallonen, 1927 1 626 900 000 Gallonen. Die Vermischung von Naturgas-Gasolin mit Benzin aus den beiden anderen Quellen: Primärbenzin einerseits und Crackbenzin andererseits trug wesentlich dazu bei, der Nachfrage nach Benzin zu genügen, und es werden heute nur wenige Prozente Naturgas dem Verbrauch zugeführt, ohne vorher entbenzinert worden zu sein. Die Zahl der betriebenen Anlagen betrug im Jahre 1928 bereits 1229, ihre tägliche Leistungsfähigkeit 7,8 Million. Gallonen. Obenan steht, nach der Statistik vom Mai 1928, Oklahoma mit 323 Anlagen in Betrieb (335 im ganzen), dann Pennsylvanien mit 159 (168), Californien mit 150 (165), Texas mit 161 (162), West-Virginien mit 141 (145) (C. O. WILLSON, Oil and Gas Journal 24. Mai 1928, S. 82). Von den 1555 Anlagen, die am 1. Januar 1928 überhaupt existierten, waren 526 Absorptionsanlagen, 497 Kompressionsanlagen, 105 kombinierte und 27 Holzkohleanlagen. Dabei werden heute bereits Anlagen gebaut, welche 80 000 Gallonen Leistung in 24ʰ liefern. Für die ersten 6 Monate 1928 gibt die Statistik 853 900 000 Gallonen Naturgasolinerzeugung an, d. i. rund 8% mehr als im Vorjahr. Als Produzenten stehen obenan die PHILLIPS PETROLEUM Co mit täglicher Leistung von rund 600 000 Gallonen.

Was die polnische Gasolinindustrie anlangt, so hat man durch Verbesserung der Anlagen die Gasolinausbeute wesentlich gesteigert und erhält heute aus 100 m^3 Erdgas etwas über 9 *kg* Gasolin, und gegen Ende 1927 wurden bereits 43% der gesamten Gasproduktion auf Gasolinerzeugung verwendet.

Auch in Rußland, speziell Grosny, wird die Gasolinerzeugung aus Erdgas durch Errichtung von Anlagen forciert.

Rußerzeugung. Im Jahre 1920 wurden in den Vereinigten Staaten insgesamt 51 321 892 lbs. Lampenschwarz aus Naturgas in 39 Fabriken, die 19 Produzenten gehörten, erzeugt, im Gesamtwerte von etwas über 4 Million. $ bei einem Durchschnittspreis von 4—27 Cent pro 1 lbs. 1921 war die Totalerzeugung in 41 Anlagen bereits 59 766,315 lbs., was einer durchschnittlichen Ausbeute von 1,2 lbs. per 1000 Kubikfuß Gas entspricht, 1923 138 262 648 lbs., ein Zuwachs von 104% gegen das Vorjahr, infolge der großen Mengen Ruß, welche die Gummifabriken beanspruchten. Die Durchschnittsausbeute betrug 1,2 lbs., der Durchschnittswert 8,3 Cent, die für die Rußfabrikation verbrauchte Naturgasmenge 109 096 Million. Kubikfuß. 1924 stieg die Gesamtausbeute auf fast 187 Million. lbs., Hauptproduktion in Louisiana, dann West-Virginia, Texas, Kenntucky. 1925 ging die Rußausbeute etwas zurück, etwa 177,5 Million. lbs. in 63 Anlagen, hiervon 73% in Louisiana Bei einem Durchschnittswert von 6,2 Cent pro 1 lbs. und einer Höchstausbeute von 1,8 lbs. in Kenntucky. 1926 stieg die Ausbeute wieder auf 180,5 Million. lbs., 1927 auf 198,5 Million. lbs., bei einem Durchschnittswert an der Erzeugungsstelle von 5,5 Cent. Wieder ist Louisiana mit 72% die Haupterzeugungsstätte.

Helium. Im Jahre 1926 betrug laut Statistik die Heliumerzeugung der staatlichen Fabrik in Fort Worth 6 344 082 Kubikfuß (T. B. P. 1927 [224]).

Literatur. Naturgas. R. ARNOLD und F. G. CLAPP, Wastes in the production and utilization of natural gas and means for their prevention. *Bureau of Mines.* Tech. Pap. 38, **1913**. – ARNOLD-GARFIAS, *Bureau of Mines,* Tech. Pap. 42. Verhütung der Verschwendung. – AULD, Development problems. Petr. Times **1928**, 521, 613. – R. S. BLATCHLEY, Waste of Oil and Gas in the Mid Continent fields. *Bureau of Mines,* Tech. Pap. 45, **1913**. – BRONN, Kompr. Methan. *Ztschr. angew. Chem.* **1923**, 612. – BURRELL-SEIBERT, Naturgasprobleme. *Ind. engin. Chem.* **1914**, 702. – BURRELL-SEIBERT, The sampling and examination of mine gases and natural gas. *Bureau of Mines,* Tech. Pap. 42, **1913**. – BUTESCU-ATANASIU, Vorkommen. *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 2784, Monit. Petr. **1926**, 222. – R. A. CATTELL, Natural gas manuel for the home. *Bureau of Mines,* Tech. Pap. **1922**, 325. – ROY CROSS, A handbook of petroleum, asphalt and natural gas. Kansas City Testing Laboraty. Bull. **1928**, 25. – CSZAKÓ, Beitrag zur Kenntnis natürlicher Gasausströmungen. Dissertation, Karlsruhe 1913. – K. W. DEAN, H. H. HILL, N. A. C. SMITH und W. A. JACOBS, The analytical distillation of petroleum and its products. *Bureau of Mines,* Bull. 207 [1922]. – ELWORTHY, Naturgas als Rohstoff für die chemische Industrie. Ind. Chem. and Chem. Manufacturer 4, 275; *Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 955. – H. HOWELL, Improvements in apparatus for manufacturing illuminating gas from volatile liquid hydrocarbons. *Journ. Soc. chem. Ind.* **5**, 522 [1886]. *E. P.* 11713 [1886]. – A. HURLBURT, Verwendung von Naturgas für industrielle Zwecke. Oil and Gas Journ. 16. Juni **1927**, G 57. – JACOBSOHN, Verwendung des Naturgases in Amerika. *Erdöl u. Teer* **1928**, 198. – JONES, ALLISON-MEIGHAN, Chlorieren. *Bureau of Mines,* Tech. Pap., 255. – KLING, Chemische Veredlung. Methan I, 97, **1917**; *Chem. Ztrlbl.* **1919**, IV. 331. – G. A. KOCH, Das Welser Erdgas und dessen rationellere Verwertung. Sep. Druck aus Nr. 3 der Allg. öst. Chem. u. Tech. Ztg. **1911**, 29. – LEU, Steigerung des Wertes von Naturgas. *Moniteur* **25**, 603 [1926]. – LOEBELL, Was kann mit Naturgas geschehen? Oil and Gas Journ. **1927**, 161. – LOGAN, Petroleum and Naturalgas. Indiana 1920. – M. LOUIS, Naturgasbehandlung. *Ind. chimique* **1927**, 311. – R. E. MANSFIELD, Manufacture of liquid illuminating gas in Switzerland. *Chem. Abstracts* 4, 102 [1910]. – MASSER, Die Umwandlung von Naturgas. Am. Gas Journal **122**, 413, 425; *Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 790. – PICK, Industrielle Verwertung des Erdgases. *Petroleum* **22**, 329 [1926]. – L. T. POCKMANN, Kompression von Naturgas. Oil Age [5] 43, Mai 1924. – A. POIS, Das Erdgas. *Petroleum* **11**, 1045, 1101, 1165, 1232, **12**, 9, 71, 128, 178, 229, 299. – E. L. RAWLINS, Untersuchung von Naturgasleitungen auf Verluste durch Undichtheit. *Bureau of Mines,* Ser. 2752; Cross 583. – G. B. RICHARDSON und H. BACKUS, Natural Gas in 1924. *Bureau of Mines,* Dep. of Commerce. II, 25. 3. April **1926**. – SWIGART-BEECHER, Manual for oil and gas operations. *Bureau of Mines,* Bull. 232, **1924**. – SWOBODA, Naturgasgewinnung Rumäniens. *Petroleum* **1928**, 910. – SCHMITZ, Gegenwart von *CO* in den Naturgasen der Petroleum-Regionen. Mat. grasses **1922**, 6157. – STOCKFISCH, Zur Kenntnis der Erdgase. *Petroleum* **1928**, 907. – STRUTH, Bessere Verwendung. Petr. Times **20**, 150 [1928]. Natural Gas **1926**, **7** [1] 4, 5, 62. – J. WALTER, Wie ließe sich das europäische Erdgas besser verwerten? Sep. Druck aus Nr. 28 der Allg. öst. Chem. u. Tech. Ztg. **29**, 1911. – H. P. WESTCOTT, Handbook of Casinghead Gas, Metric Metal Works, Erie, Pa. **1922**. – G. E. WHITEWELL, Naturgas für häusliche Verwendung. Oil Gas Journ., 16. Juni **1927**. G 133. – WOLSKI, Verflüssigung von Gas durch tiefe Temperatur mit dem LINDE-Apparat. Petr. Rev. **13**, 428. – W. T. ZIEGENHAIN, Verflüssigtes Gas als Heizmaterial. Oil Gas Journ. **1928**, 168.

Naturgas-Gasolin. J. C. ALLEN, Natural Gasgasoline. Gasoline Producers Assoc. june 23, **1911**. Nat. Petr. News. 3. Juli **1911**, 9. – J. C. ALLEN und G. A. BURRELL, Liquided products from natural gas. *Bureau of Mines,* Tech. Pap. 10, **1912**. – ARGUE & COMPTON, Experimental plant for manufacture of gasoline from natural gas. Nat. Petr. News. Januar **1911**, 14. – BESSEMER-MONTHLY, The production of gasoline from natural gas. Feber **1911**, S. 1–40. – F. W. BRADY, Making gasoline from oil-well-gases. Petr. Rev. **25**, 133 und 173 [1911]. – G. P. BUNN, Advances in natural-gasoline manufacturing methods. *Mining and Metallurgy,* Februar **1927**. – G. A. BURRELL, Verwendung von Silicagel. *Chem. metallurg.* **29**, 544 [1923]. – G. A. BURRELL, The recovery of gasoline from natural gas. Chemical Catalog Co., New York 1925. – G. A. BURRELL, Fractionation in refineries and naturalgasoline plants. *Mining and Metallurgy,* Februar **1927**. – BURRELL-OBERFELL-BIDDISON, Ref. *Petroleum* **1917**, 1107. – G. A. BURRELL, F. M. SEIBERT und G. G. OBERFELL, The condensation of gasoline from natural gas. *Bureau of Mines,* Tech. Pap. 88 [1915]. – K. CHARITSCHKOFF, Gasoline from Surakhany natural gas. Petr. Rev. **25**, 79 [1911]. – D. B. DOW, Treate of natural-gas-gasoline to meet the doctor-test. *Bureau of Mines,* April **1923**. Ser. 2462. – D. B. DOW, Effects of gasoline removal on the heating value of natural gas. *Bureau of Mines,* Tech. Pap. 253 [1920]. – DYKEMA, Recent developments in the Absorpt. Proc. for Recovery. Gasoline from Natural gas. *Bureau of Mines* 176. – W. P. DYKEMA und A. A. CHENOWETH, Design and operation of a low pressure absorption plant. *Bureau of Mines,* Tech. Pap. 263 [1922]. – ION EDELEANU, The recovery of gasoline from field. J. Inst. Petr. Techn., April **1928**. – W. R. FINNEY und H. W. YOUNG, Scale and corrosion problems in gasoline plants. *Mining and Metallurgy* **1927**, Nr. 1621 G. – E. J. FINTHIAN, On fractionation and uses of natural gas condensation products. Natural Gas J., August **1911**, 16. – D. E. FOSTER, Vergleich der Arbeitskosten von Gasolinanlagen. Refiner, April **1924**. – G. B. GARNER, Gasolingewinnung aus Naturgas. Oil Gas Journ. 16. Juni **1927**, G 234. – J. L. GRAY, Method of manufacturing gasoline from natural gas. Nat. Petr. News 3. August **1911**, 37, *A. P.* 406 437 [1909]. – D. HASTINGS und A. W. BRINK, Cooling Gas and obtaining gasoline. *Chem. Abstracts* **2**, 1908, 2447. *A. P.* 883 640 [1908]. – EVERARD HESKETH, Apparatus for recovering volatile liquid from air and gas by refrigeration. *E. P.* 1287 [1905]. – HOPKINS-SEELEY, Naturgasanlage, 1. Januar **1928**, Circ. 6062, *Bureau of Mines* **1928**. – G. R. HOPKINS, Economics of natural-gas-gasoline. Feber **1927**. *Mining and Metallurgy.* – E. D. LALAND, Die Kompression von Naturgas. *Engin-Mining Journ.* 94, 991 [1912]. – G. MÜLLER, Aktive Kohlen zur Gasolingewinnung. *Petroleum* **22**, 1043. – R. O'NEAL, Propan und Butan in flüssiger Form. Oil Gas Journ. 24. Mai **1928**, 176. – PATRICK-LONG, Abscheidung von

Butan durch Silicagel. *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I., 2156. – F. P. PETERSON, The production of gasoline from natural gas. Oil Ind. **3**, 21 [1910]. – F. P. PETERSON, Naturgasgasolinfabrikation. Oil Gas Journ. **1926**, 146. *Petroleum* **1911**, VI, 2179. – C. C. REED, Entwicklung der Absorptionsmethode. Oil Gas Journ. 16. Juni **1927**, G 232. – ROZANSKI, Die Gewinnung von Gasolin aus Naturgas in Galizien. *Petroleum* **9**, 217 [1913]. – G. M. SAYBOLT, Obtaining naphtha from natural gas. *A. P.* 989 927 [1911]. – SINGER, Die Fabrikation der Naturgaskondensate. *Petroleum* **9**, 453 [1913]. – SNELLING, Gasolin. *Journ. f. Gasbel.* **119**, 626 [1912]. – F. H. TAYLOR, Early history of utilization of gasolin from natural gas. Oil City Derrick, 6. Mai **1911**, 9; Oil Gas Journ. **9**, 11. Mai **1911**, 20. – M. WILLIAMS, Centralisation der Naturgasgasolinindustrie. Oil Gas Journ. 1. Juli **1926**, 126. – C. O. WILSON, Neues Verfahren in der Gasolinfabrikation. Oil Gas Journ. 2. Dezember **1926**, 270. – C. WISCARVER, Handel mit verflüssigtem Petroleumgas. Oil Gas Journ. 19. Juli **1928**, 154/160 – Gas gasoline safety standards. Oil Gas Journ. 22. Juni **1911**, 16. Gasolinerzeugung. *Petroleum* **6**, 2179 [1911]; Natural-gas-gasoline, its manufacture and what it is. Nat. Petr. News, 3. Mai **1911**, 22 A; L. Kompressionsanlage für Naturgas 1890 erbaut. *Petroleum* **7**, 1249 [1912]; Holzkohlenanlage für Naturgasolin. Refiner September **1924**; Transportable Naturgasolinanlagen. Oil Gas Journ. 19. November **1925**, 142.

Untersuchung. ELWORTHY, Untersuchung. Nat. Petr. News, September **1924** (38). – J. B. GARNER und R. W. MILLER, Chemische Zusammensetzung von Naturgas. Oil Gas Journ. 16. Juni **1927**, 137; Methodes for testing petroleum products. A handbook for inspecting laboratories. *Bureau of Mines* Tech. Pap. 298, **1922**; Specifications for petroleum products aud methodes for testing. *Bureau of Mines* Tech. Pap. 323, **1923**, Federal Specifications Board. Standard Specification No. 2. – HAMOR-PADGETT, Technical examination. New York 1920. *L. Singer (Kissling).*

Erdnußöl s. Fette und Öle.

Erdöl ist die Bezeichnung für das im Erdinnern vorkommende, gelegentlich von selbst zutage tretende oder durch geeignete Mittel zutage geförderte flüssige Bitumen. Zur großen Gruppe der Bitumina (Gemisch der in der Natur vorkommenden Kohlenwasserstoffe) gehören ferner Erdgas (Bd. IV, 481), das auch als gasförmiges bzw. leicht flüchtiges Erdöl angesehen werden kann, ferner Erdteere, welche zähflüssig und mehr oder minder schwärzlich gefärbt sind und den Übergang zu den festen Bitumina, Asphalt (Bd. I, 639), Asphaltite, Erdwachs (Bd. IV, 603), Paraffin, bilden. Alle diese Bitumina sind durch Fremdbestandteile in mehr oder minder großem Maße verunreinigt bzw. haben solche im Verlaufe ihres Entstehungs- oder Wanderungsprozesses aufgenommen.

Benennung. Der ursprüngliche Name Bergöl, Steinöl, ist heute nicht mehr gebräuchlich. Die Nomenklatur sowohl des Erdöls als der aus ihm erzeugten Produkte ist recht zerfahren. In Amerika spricht man von Petroleum, wenn man rohes Erdöl meint, und in England, zum Teil auch Frankreich, versteht man unter Petroleum bzw. pétrole Benzin. In Rußland bezeichnet man mit Naphtha (Neft) das Rohöl, in den Vereinigten Staaten das Schwerbenzin, während man unter Gasoline Motorbenzin versteht und den deutschen Ausdruck Benzin vermeidet, weil er leicht mit Benzene (Benzol) verwechselt wird. In Amerika wird Roherdöl auch kurzweg Crude genannt. Die polnische Bezeichnung ist Ropa, die rumänische Pacura; sie wird aber heute mehr für den Erdölrückstand gebraucht. Auch die Bezeichnung Rohöl an sich ist insofern nicht zutreffend, als die künstlich aus Schiefer, Braunkohle, Torf, Steinkohle erzeugten Produkte in gewissem Sinne auch Rohöle sind, wozu dann noch neuerdings die synthetischen Rohöle nach den Verfahren von BERGIUS, der *I. G.*, u. a. kommen, welche man mit einiger Berechtigung alle in die große Gesamtklasse der Mineralöle einreihen kann. Es empfiehlt sich daher von Erdöl zu sprechen, um das Ausgangsmaterial eindeutig zu kennzeichnen.

Allgemeines. Ehe kurz in geschichtliche, geographische und geologische Details, soweit diese zum Verständnis der Erdöltechnologie erforderlich sind, eingegangen werden soll, mögen einige Worte der weltwirtschaftlichen Bedeutung des Erdöls gewidmet werden, weil diese Bedeutung im allgemeinen viel zu wenig gewürdigt wird. So jung die eigentliche Erdölindustrie ist (sie feiert jetzt ihren 70. Geburtstag), so rasch hat sie sich zu einem ökonomischen Faktor entwickelt, der alle anderen Industrien befruchtet bzw. deren Existenz zum Teil überhaupt ermöglicht. Die gesamte heutige Maschinenindustrie ist z. B. fast restlos darauf aufgebaut, daß die Erdöltechnik es verstanden hat, die zweckdienlichen Schmieröle für die heterogensten maschinellen Notwendigkeiten herzustellen; auf die Abhängigkeit der Automobilmotorenindustrie von der Erdölindustrie braucht bloß kurz hingewiesen zu werden; der außerordentliche Aufschwung der Leuchtölerzeugung hat erst die Erkenntnis der Wichtigkeit der Beleuchtung als Kulturfaktor geweckt. Das Leuchtpetroleum war mehr als das starre System der Gasbeleuchtung, das den Städten vorbehalten blieb, Schrittmacher für den allgemeinen Fortschritt auf dem Gebiete der Beleuchtungstechnik, insbesondere auch auf dem flachen Lande.

Heute ist die Erkenntnis der vielseitigen Verwendungsmöglichkeit und Notwendigkeit der Erdölprodukte immerhin so weit gedrungen, daß die Erdölfrage, insbesondere die Frage des Besitzes von erdölführenden Gebieten, ein Politikum geworden ist. Insbesondere hat der Weltkrieg den Ansporn gegeben, in erster Linie den Großstaaten, sich von der Einfuhr von Petroleumprodukten freizumachen und den für Frieden und Krieg erforderlichen Bedarf aus eigenen Quellen zu decken. Daraus erklärt sich das gerade jetzt soviel stärker als je in Erscheinung tretende Bestreben der Großmächte nach Schaffung einer von anderen Seiten unabhängigen Erdölbasis. Es findet daher heute ein intensiver Wettkampf um die Gebiete z. B. in Mesopotamien, Südamerika u. s. w. statt. Viel hat zu dieser herrschenden Weltstellung des Erdöls seine Heranziehung zur Heizung bei der Handels- sowie der Kriegsmarine beigetragen. An und für sich ist die Ölfeuerung, so sehr ihre Vorteile gegenüber der Kohlenfeuerung ins Auge springen, ein Raubbau, da das Verheizen eines Naturproduktes, welches nicht etwa wie Holz nachwächst, unter allen Umständen unwirtschaftlich ist; aber zweifelsohne ist Kohleverheizung ein vielleicht noch größerer Raubbau. Welchen Umfang allein in den Vereinigten Staaten heute diese Industrie hat, mögen nur einige Zahlen beleuchten: Gesamtinvestition 1927: 11 170 Million. Dollar. Von 1858 bis 1927 abgeteuft 680 000 Brunnen, hiervon am 1. Januar 1928 320 000 in Betrieb; beschäftigt werden 1 250 000 Angestellte; 90 000 Meilen Öl-, 60 000 Meilen Gasleitungen, 145 000 Zisternenwagen, etwa 500 Tankschiffe!

Weil viele Länder keine eigene oder eine unzureichende Erdölproduktion haben, oder aber, weil, wie in den Vereinigten Staaten, der Erdölverbrauch sprunghaft zunimmt und man Erschöpfung der Quellen in absehbarer Zeit befürchtet, beschäftigt man sich intensiv mit der Suche nach und Untersuchung von Rohmaterialien, die ähnliche Produkte wie Erdöl liefern; in erster Linie mit Ölschiefer, ferner mit verbesserten Verfahren der Verkohlung und Schwelung (Tieftemperaturverkohlung) und vor allem mit synthetischen Verfahren und der sog. Verflüssigung der Kohle, nach *BASF*, BERGIUS, FISCHER, MAILHE, PATART u. s. w., s. Kohleveredlung.

Geschichtliches. Wo Erdöl bzw. Erdgas natürlich zutage treten, machte man bald die Erfahrung, daß es brennt und leuchtet! So liegt die Verwendung des Erdöls zu Brenn- und Beleuchtungszwecken so nahe, daß man bis in die ältesten Zeiten hinein diese Verwendungsart verfolgen kann. Daneben läuft als ebenso alt die Verwendung der zähflüssigen Bitumina, der Asphalte, deren konservierende und bindende Eigenschaften man ebenfalls rasch erkannte. Die japanischen Geschichtsschreiber berichten über Ölentdeckung in Japan schon aus dem Jahr 674 v. Chr. Als älteste, sichere Nachricht gelten die Mitteilungen von HERODOT um etwa 450 v. Chr., desgleichen die späteren von PLINIUS; daneben sind unzählige griechische und römische Berichte vorhanden. An zahlreichen Stellen der Bibel finden sich Hinweise nicht nur auf Asphalt, sondern auch auf Erdöl. In den Makkabäern wird schon über die Feuer der Perser berichtet. Daß man beim Bau von Ninive und beim babylonischen Turmbau Bitumen als Mörtel verwendete, sowie daß die Ägypter Asphalt vom Roten Meer zum Einbalsamieren der Leichen benutzten und daß immer wieder das Erdöl für Heilzwecke, zur Vertilgung schädlicher Tiere und zur Beleuchtung verwendet wird, läßt sich in zahlreichen Quellen nachweisen; es hat keinen Zweck, sie hier anzuführen, da diese Verwendungsarten unabhängig voneinander in allen erdölführenden Ländern sich feststellen lassen. Ähnliches gilt auch von den ebenfalls außerordentlich zahlreichen Mitteilungen allgemeiner Art aus der neueren Geschichte. Es mag hier nur an die Verwendung zur Kriegführung erinnert werden, worüber schon aus der Zeit ALEXANDERS DES GROSSEN Berichte vorliegen, und hierher gehört auch das griechische Feuer, dessen Verwendung im 7. Jahrhundert aufkam. Ebenso wie man allüberall die Verwendung des leichtflüssigen Erdöls zur Heizung oder Beleuchtung feststellen kann, so findet man auch überall die Verwendung des schwerflüchtigen dickflüssigen Erdöls für Schmierzwecke angegeben.

Im nachfolgenden mögen nur einige geschichtlich interessantere Daten über die Entwicklung der Erdölindustrie in den einzelnen Staaten wiedergegeben werden. Diese Entwicklung zerfällt historisch in mehrere Stufen: 1. Übergang der primitiven Gewinnungsmethoden zu technisch vollkommeneren; 2. Maßnahmen rationellen Abtransports der gewonnenen Ölmengen durch Schaffung leistungsfähiger Transporteinrichtungen; 3. Vervollkommnung der eigentlichen Raffinerietechnik und 4. Ausbildung der zweckdienlichen Organisation und Schaffung aller Einrichtungen, um die erzeugten Produkte dem Konsum zuzuführen und den besonderen Wünschen des Konsums anzupassen.

Man kann beim Studium der Geschichte aller führenden erdölproduzierenden Länder diesen Weg verfolgen, und insbesondere die Vereinigten Staaten und Rußland zeigen dies. Hand in Hand mit dieser geschichtlichen und in gewissem Sinne zwangläufigen Entwicklung geht der Fortschritt auf dem Gebiete der Maschinenindustrie.

Vereinigte Staaten. Schon im Jahre 1627 wird über Erdöl berichtet. Ein Missionar DE LA ROCHE D'ALLION erwähnt Ölquellen in der Gegend der jetzigen Stadt Cuba (in der Grafschaft Alleghany); dann folgen zahlreiche Berichte, insbesondere im Zusammenhange mit Mitteilungen über Salzbohrungen, wobei man gelegentlich, zum Schaden der Unternehmer, auf Öl stieß. Im Jahre 1814 war dies beispielsweise in Marietta der Fall, woselbst durch Unvorsichtigkeit das Öl in Brand geriet. Im gleichen Jahre wurde zuerst in Fredonia Naturgasbeleuchtung verwendet. Die in Europa in der Zeit zwischen 1850 und 1860 sich rasch entwickelnde Industrie der Verarbeitung von Ölschiefer (s. Schieferöl), Cannelkohlen und ähnlichem Material veranlaßte die Gründung zahlreicher Kohlenölfabriken an der atlantischen Küste der Vereinigten Staaten. Man verarbeitete teils schottisches, teils einheimisches Material. Während dieser Zeit tauchten die ersten Proben von Erdöl auf; auf Grund einer dieser Proben erstattete im Jahre 1854 Professor SILLIMAN jun. einen historisch interessanten Bericht, in welchem die später durch Jahrzehnte festgehaltenen Raffinationsmethoden bereits angegeben sind. Aber die vielen Versuche scheiterten an den im Grunde genommen unzureichenden, soweit selbsttätig zutage tretenden Mengen und vor allem an der Minderwertigkeit des beim Brennen stark qualmenden und unerträglich riechenden Produktes. Erst die verbesserten Lampenkonstruktionen (interessanterweise vor allem die Einfuhr der DITMARschen österreichischen Lampe) ermöglichten einzelne Verkäufe. Der Gedanke, das Rohöl nach Art der artesischen Brunnen zutage zu fördern, führte zur ersten Bohrung auf Öl, die am 27. August 1859 unter der Leitung von DRAKE fündig wurde. Bald nachher gelang es, Brunnen mit weit größerer Produktion, als es jener erste am Oil Creek war (40–50 Faß täglich), zu erbohren. Man erhielt aus einzelnen Brunnen einige 1000 Faß. Damit setzte jene als Ölfieber so oft geschilderte Periode ein. Besonders begünstigt wurde die Entwicklung der amerikanischen Erdölindustrie durch den Umstand, daß an der atlantischen Küste jene früher genannten Kohlenölfabriken bereits bestanden und einfach mit relativ geringen Kosten auf das neue Rohmaterial umgestellt wurden. Daneben läuft natürlich die Gründung zahlreicher Mikroraffinerien; sie schossen wie Pilze aus der Erde, ein Bild, welches sich überall in den Anfängen der Erdölraffinierindustrie wiederfindet. Da es sich nur um die Verwertung der Leuchtölfraktion von etwa 150–300° handelte, war alles, was niedriger und höher überging, Ballast. Die leichten Anteile (Benzin), soweit sie nicht ins Leuchtpetroleum gemischt werden konnten, verbrannte man; der Rückstand, Petroleumteer, war wertlos, wurde weglaufen gelassen oder ebenfalls verbrannt.

Den eigentlichen Impuls ihrer Höherentwicklung erhielt die Erdölindustrie der Vereinigten Staaten, als Ende der Sechzigerjahre JOHN D. ROCKEFELLER sich mit W. G. ANDREWS zum Bau einer kleinen Fabrik zusammentat, als diese beiden sich später mit weiteren Teilnehmern zur STANDARD OIL CO. OF OHIO zusammenschlossen und ROCKEFELLER einen gewiß skrupellosen, aber unermüdlichen Vernichtungsfeldzug gegen all die kleinen Raffinerien inszenierte, sie teils aufkaufte, teils zur Einstellung zwang und in seinen Fabriken die Verfahren verbesserte. Er brachte durch Vereinbarung geheimer Abmachungen die Eisenbahnen unter seine Herrschaft, und so kam es am 2. Januar 1882 zur Gründung des STANDARD OIL TRUST, demgegenüber sich eine Gruppe kapitalsschwacher, um ihre Existenz kämpfender Unabhängiger befand. Ihr Widerstand brachte schließlich eine zumindest formelle Auflösung des STANDARD OIL TRUST zustande.

In der Entwicklung der nordamerikanischen Erdölindustrie spielt neben den angeführten Momenten die Frage des Transportes die ausschlaggebende Rolle. Die ursprünglichen primitiven Beförderungsmittel und Beförderungsmethoden

(Fässer und Fuhrwerke oder Flußboote) waren bald, von den mit ihrer Verwendung verbundenen Verlusten abgesehen, vollkommen unzureichend. Auch die Eisenbahnen, soweit sie überhaupt zur Verfügung standen, waren außerstande, die plötzlich erbohrten Ölmengen zu befördern, oder nur unter Aufwendung sehr hoher Kosten. Der Gedanke der Beförderung des Öles durch Rohrleitungen wurde erst um 1864 verwirklicht, und die erste Rohrleitung, welche nur wenige Meilen weit gelegt wurde, hatte mit dem hartnäckigsten Widerstande der Fuhrleute zu kämpfen. Es ist interessant, daß solche Rohrleitungen überall in den alten Berichten der verschiedensten Völker erwähnt werden (Bambusrohre der Chinesen, Rohre aus Ochsenhaut im griechischen Altertume u. s. w.). Um das Recht zur Legung der Rohrleitungen und ihren Besitz entbrannten jahrelange Kämpfe; der Besitz der Rohrleitungen bedeutete gleichzeitig ein Monopol auf das durch sie geleitete Öl. Die Eisenbahnen, die ursprünglich den Öltransport mit Hilfe von auf Flachwagen montierten Holzfässern besorgten, gingen allmählich zu Zisternenwagen über, in denen vor allem die Fertigprodukte der Raffinerien verfrachtet werden. Heute überzieht ein Netz von mehr als 90 000 Meilen Ölleitungen die nordamerikanischen Staaten sowie ein Netz von etwa 60 000 Meilen von Naturgasleitungen die Industriebezirke der Vereinigten Staaten.

Die ursprünglich im Osten der Vereinigten Staaten, in Pennsylvanien und den benachbarten Staaten, konzentriert gewesene Erdölgewinnung beginnt allmählich zurückzugehen, und man dehnt die Suche nach Erdöl auf den Mid-Kontinent und die Weststaaten aus. Heute steht als Produktionsgebiet Californien obenan, Oklahoma, Kansas und Texas folgen, so daß die Hauptproduktion im Westen liegt. Das Wachstum der Raffinierindustrie in den Vereinigten Staaten wird aus den später folgenden statistischen Daten zahlenmäßig ersichtlich.

Sehr bald wird das erzeugte Leuchtpetroleum, Kerosin, Exportartikel. Die ersten Sendungen gelangen nach Deutschland und England; die immer mehr verbesserte Organisation ermöglicht den Konkurrenzkampf gegen das deutsche Photogen, und das amerikanische Petroleum tritt nunmehr seinen Siegeslauf durch alle Kontinente an. Auch hier spielen wieder die Transportmittel die ausschlaggebende Rolle. Die ursprüngliche Verladung in Fässern, die während der Seereise zum Teile leck werden oder zugrunde gehen, macht der Verwendung von Kastenschiffen und später den eigentlichen Tankschiffen Platz, von denen manche heute 20 000 *t* Fassungsraum haben. Diese Organisation ist verbunden mit Füll- und Verladestationen und Petrolhäfen an allen wichtigen Umschlagstellen. Es ist so tatsächlich ein „Ölgürtel um die Erde gelegt".

Die Erbohrung von Erdöl im Mid-Kontinent und insbesondere im Westen stellt die Raffinerietechnik vor immer neue Probleme. Das ursprünglich erbohrte pennsylvanische Öl war sozusagen gutartig, d. h. relativ leicht raffinierbar. Schon unangenehmer waren die in Ohio und Lima erbohrten stark schwefelhaltigen Öle, die erst, nachdem durch H. FRASCH ihre Entschwefelung gelungen war, mit Gewinn verwertet werden konnten. Ganz neue Arbeitsmethoden waren für die Mid-Kontinent- und insbesondere für californische Öle auszuarbeiten, und das Bild änderte sich noch mehr, als die rasche Steigerung des Benzinbedarfes die Crackindustrie, d. i. die Fabrikation von Benzin durch Zersetzung schwerer Öle, ins Leben rief.

Zur Zeit bildet die Industrie der Vereinigten Staaten ein Bild lebhaftester Gärung, wo „alles in Fluß" ist. Die Rohrleitungen sind jedoch von Gesetzes wegen als Common Carriers zur Verfügung Aller erklärt worden, und insbesondere der Weltkrieg hat gezeigt, welch unverantwortlicher Raubbau bisher in allen Stadien der Erdölgewinnung und -verarbeitung getrieben wurde; eine eigene staatliche Behörde, der „FEDERAL OIL CONSERVATION BOARD", kontrolliert heute die Erdölindustrie. Zahlreiche, teilweise mit privaten Mitteln glänzend ausgestattete und gut dotierte Institute sind mit der wissenschaftlichen Untersuchung der Erdöle und der

technischen Verbesserung der Arbeitsmethoden intensiv beschäftigt, und daraus ergibt sich ein erfreulicher Fortschritt auf dem Gebiete der Ökonomisierung und zweckdienlicheren Verwendung.

Mexiko. Asphaltartige und ölähnliche Produkte waren in Mexiko seit den ältesten Zeiten bekannt. Die eigentliche Erdölindustrie ist aber erst etwa 25 Jahre alt. Im Gebiete insbesondere von Tampico wurden zuerst Ölquellen aufgeschlossen, welche von so unerhörter Ergiebigkeit waren, daß ein großer Teil des Öles anfangs verlorenging. Es haben insbesondere englische Firmen und dann die Royal-Dutch-Shell Co. (Königliche) die Ölgebiete erschlossen, eine Reihe von Raffinerien errichtet, und die mexikanische Produktion hat bis 1923 eine so stürmische Steigerung erfahren, daß sie die kaukasische weit überflügelte, ist aber dann bedeutend zurückgegangen. Die Raffination des vorzugsweise schweren asphaltreichen und auch schwefelhaltigen mexikanischen Öles bietet gewisse Schwierigkeiten. Ein sehr großer Teil geht behufs Verarbeitung und Asphaltgewinnung an die Vereinigten Staaten

Zentralamerika und Westindien. Hier ist in erster Linie das Erdölvorkommen in Trinidad seit Jahrzehnten bekannt, und die Berichte darüber sowie über den Trinidad-Pechsee reichen ins 18. Jahrhundert zurück. Man hat an verschiedenen Stellen Zentralamerikas wohl Erdöl entdeckt, aber bisher hat sich eine größere Tätigkeit dort nicht entwickelt.

Südamerika. Die Ölquellen von Peru und Chile sind schon zu den Zeiten der Inkas bekannt gewesen. Eine Erdölkonzession in Peru stammt aus dem Jahre 1642. Die Ölregionen wurden um 1864—1868 näher erforscht, und es bestehen dort zwei größere Raffinerien. Die Vorkommen in Chile, die ebenfalls seit langem bekannt sind, haben bis heute zu einer größeren Industrie nicht geführt. Dagegen hat in Ecuador die Ausbeutung seit einigen Jahren begonnen, und in Bolivien ist man mit der Aufschlußtätigkeit beschäftigt. Ein hervorragendes Bild der Entwicklung zeigen Kolumbien und Venezuela. Man begann in Kolumbien 1921 mit der Produktion von 66000 Faß und erreichte 1926 schon 6,5 Million. Faß. Unter außerordentlich schwierigen klimatischen Verhältnissen wurde eine 800 *km* lange Leitung gelegt, um das Ölgebiet mit dem Meereshafen zu verbinden, und ebenso sprunghaft ist die Entwicklung in Venezuela, wo man 1917 12800 *t* Erdöl produzierte und 1926 bereits 7,5 Million. *t*. Das Öl dieser beiden Staaten wird teils nach den Vereinigten Staaten transportiert, teils durch Raffinerien in den Gewinnungsländern und durch die der Königlichen Petroleumgesellschaft gehörige Raffinerie auf Curaçao, welche zu diesem Zwecke außerordentlich vergrößert wurde, aufgearbeitet.

Die Vorkommen in Argentinien sind schon seit 1873 eingehend studiert. Der Staat hat teilweise die Rohölverarbeitung selbst in die Hand genommen. Neuerdings ist in La Plata eine moderne Raffinerie errichtet; andere befinden sich im Ölgebiet von Commodore Rivadavia.

Rußland (Kaukasus). Über die kaukasischen, speziell Bakuer Vorkommen ist man geschichtlich weit besser als über die nordamerikanischen unterrichtet. Die heiligen Feuer der Parsen, die jahrhundertelang in Surachany bei Baku brannten und erst 1881 auf Befehl der russischen Regierung gelöscht wurden, sind ein Wahrzeichen der weit zurückreichenden Kenntnis der dortigen Gas- und Ölvorkommen. Es wird berichtet, daß schon im 6. Jahrhundert v. Chr. und noch viele Jahrhunderte später Tausende von Pilgern nach den Tempeln der Halbinsel Apscheron wallfahrteten. Aus der großen Zahl der älteren Berichte mag hier der berühmte Reisebericht Marco Polos (1271—1295) genannt werden, der den Transport von Naphtha mit Kamelen nach Bagdad erwähnt, sowie, daß sie dort für Brennzwecke verwendet werde, und von einer Quelle in Georgia spricht, die so ergiebig ist, daß man aus ihr gleichzeitig 100 Schiffe füllen könne. Ein fast 500 Jahre späterer Bericht von Lerche weist auf die Destillation des Öles hin. 1801 erklärte die

Regierung die Erdölgewinnung als Monopol, 1813 verpachtete sie dieses Monopol, aber erst in den Fünfzigerjahren des 19. Jahrhunderts beginnt die eigentliche Tätigkeit, zum Teil ebenfalls veranlaßt durch die aufstrebende Fabrikation von Photogen aus Ölschiefer, Braunkohle u. s. w. Man lernt die Raffination mit Schwefelsäure und Alkali. Im Jahre 1873 werden die ersten Fontänen, später solche von unerhörter Ergiebigkeit, gebohrt. Wie in Amerika bewirkt auch hier der Ölüberfluß das Entstehen unzähliger, kleiner Fabriken und den Sturz des Rohölpreises. Noch sei erwähnt, daß wesentliche technische Fortschritte MOLDENHAUER, einem Assistenten LIEBIGS, und EICHLER, seinem Nachfolger, der die Raffination, wie oben erwähnt, einführte, zu danken sind. Eine neue Epoche der kaukasischen Erdölindustrie bedeutet die Interessenahme der GEBR. NOBEL um 1874. Die Zustände damals waren chaotisch. NOBEL griffen hier mit genialer Organisationsbegabung ein, bauten eine moderne Raffinerie, legten Rohrleitungen, auch hier gegen den Widerstand der Fuhrleute ankämpfend. Da Eisenbahnen und Schiffahrtsgesellschaften völliges Unverständnis für die Verbesserung der Transportverhältnisse zeigten, organisierten NOBEL aus eigenen Mitteln den Tankschifftransport zur Wolga, den Flußbarken- und den Eisenbahntransport durch Zisternenwagen; sie führten zuerst in großem Maßstabe die kontinuierliche Destillation ein und waren bald hervorragende Produzenten von Schmieröl, welches vermöge seiner besonderen Eigenschaften, insbesondere der hohen Kältebeständigkeit, ein scharfer Konkurrent der amerikanischen Schmieröle wurde. Der gleiche Konkurrenzkampf mußte im Export des russischen Kerosins ausgefochten werden, da dieses, schwerer als das amerikanische und von anderer physikalischer und chemischer Beschaffenheit, anders konstruierte Lampen benötigte. Nach dem Weltkriege hat die russische Regierung die Erdölproduktion selbst in die Hand genommen. Es wurden Betriebsorganisationen „Asneft", „Grosneft" gegründet. Schon in den Achtzigerjahren war Baku durch eine Rohrleitung für Petroleum mit Batum am Schwarzen Meere verbunden worden. Zur Zeit wird eine leistungsfähige zweite Leitung gelegt, um Rohöl auch in Raffinerien am Schwarzen Meere verarbeiten zu können.

Neben den Raffinerien und Erdölgebieten der Apscheron-Halbinsel spielen auch andere Erdölgebiete, vor allem Grosny, Maikop und der Ferghana-Distrikt sowie das Uchtagebiet und kleinere zerstreute Vorkommen, eine Rolle. Ihre Geschichte reicht meist in die Mitte des 19. Jahrhunderts zurück. Wie in den Vereinigten Staaten und Canada, so hat auch Rußland in seinen nördlichen Teilen große Ölschieferreserven. Über größere sibirische Ölvorkommen ist vorerst noch sehr wenig bekannt.

Rumänien. Pacura als Wagenschmiere und gegen Hautkrankheiten der Tiere ist dort seit alten Zeiten bekannt. Das Interesse an Erdöl erwachte auch hier Mitte der Fünfzigerjahre. Am 1. April 1857, also mehr als 2 Jahre, ehe DRAKE Öl in Amerika erbohrte, wird Bukarest mit Erdöl beleuchtet. Ein eigentlicher Aufschwung datiert erst aus den Achtzigerjahren und beginnt, mit modernen Gewinnungsmethoden, im Prahova-Distrikt, nachdem man bisher jahrzehntelang das Öl mit Lederbeuteln aus gezimmerten Handschächten durch Göpelbetrieb gefördert hatte. Es entwickelte sich hier eine außerordentlich rege Bohr- und Gründertätigkeit seitens ausländischer Konzerne, zu denen auch die STANDARD OIL CO OF NEW JERSEY gehört. In jüngster Zeit hat die Produktion wieder die Vorkriegsproduktion erreicht bzw. überschritten.

Polen (Galizien). Auch hier liegen aus früherer Zeit zahlreiche Mitteilungen vor. Von Interesse sind die Versuche von HECKER und MITIS um 1810—1817, die aus Truszkawiecz-Erdöl Leuchtöl destillierten und im Jahre 1816 mit der Stadt Prag einen für sie allerdings ungünstigen Liefervertrag abschlossen. Beobachtungen von SCHREINER im Jahre 1853 veranlaßten LUKASZIEWICZ, sich mit der Destillation zu beschäftigen; 1853 wurde das Krankenhaus in Lemberg mit Petroleum beleuchtet. Eine Reihe von kleinen Raffinerien wurde gebaut; die Kaiser-Ferdinands-Nordbahn führte das galizische Petroleum für Waggon- und Streckenbeleuchtung ein, und an

verschiedenen Stellen Österreich-Ungarns wurden Raffinerien errichtet. Eine lebhafte Bohrtätigkeit setzte, insbesondere in den Bezirken Drohobycz, Jaslo und Stanislau, ein. Zu einer erhöhten und lukrativen Ölgewinnung und Verarbeitung kam es aber erst, als durch Differentialzölle anfangs der Achtzigerjahre die inländische Rohölgewinnung geschützt wurde. Die Produktion wurde bald derart gesteigert, daß sie zeitweilig die rumänische überflügelte. Der harte Konkurrenzkampf gegen Amerika und Rußland zwang, mehr als sonst irgendwo, die Raffinerien zu ständigen Verbesserungen der Apparaturen und Verfahren. Man kann feststellen, daß in der Zeit von 1890 bis 1910 – 1915 so ziemlich alle durchgreifenden Verbesserungen der Arbeitsmethoden auf den einzelnen Spezialgebieten der Erdölraffinerietechnik in den österreichisch-ungarischen Fabriken ihren Ausgangspunkt genommen haben und von da, vielfach unter der Flagge von Neuerfindungen, in alle Welt weitergetragen wurden.

Zur Zeit macht die polnische Erdölindustrie einen Reorganisationskampf durch; die Zahl der s. Z. für den Absatz der österreichisch-ungarischen Monarchie gebauten Raffinerien steht im Mißverhältnis zur Rohölproduktion, welche rund 700 000 *t* ausmacht, und so kam es zur Fusionierung und zum Zusammenschluß der größeren Gesellschaften in eine gemeinsame, unter französischer Führung stehende Gesellschaft.

Verschiedene Länder. In erster Linie sind Deutschland und Frankreich zu nennen. Die Vorkommen vom Tegernsee, die Teerkuhlen bei Hannover sind seit Jahrhunderten bekannt, ebenso die Vorkommen in der Lüneburger Heide und das Öl von Gabian in Frankreich. In neuerer Zeit hat sich in Norddeutschland nach langen Jahren des Mißerfolges eine Erdölgewinnung entwickelt (Nienhagen u. s. w.). Die verschiedenen, in Deutschland teilweise seit Jahrzehnten bestehenden Raffinerien (Bremen, Hamburg u. s. w.) waren alle fast durchgängig auf ausländisches Öl angewiesen.

In Frankreich ist es die Pechelbronner (elsässische) Produktion, die ebenfalls seit alters her bekannt ist. 1735 wurde dort der erste Tiefbauschacht angelegt. Die Anlagen wurden später von der Firma LE BEL erworben, eine Reihe kleinerer Raffinerien errichtet, kurz vor dem Kriege durch die DEUTSCHE ERDÖLGESELLSCHAFT eine moderne Fabrik erbaut. Die Produktion ist aber ziemlich stationär.

Als historisch interessant möge noch auf die Erdölindustrie in Burma hingewiesen werden, welche auch seit uralten Zeiten bekannt und Gegenstand zahlreicher Reiseberichte gewesen ist; es ist aber nicht möglich, hier Details über die Geschichte dieser minderwichtigen Vorkommen zu bringen.

Vorkommen. Durch die geschichtlichen Mitteilungen ist teilweise schon darauf hingewiesen worden, in welchen Weltteilen vor allem Erdöl vorkommt. Man hat, von den genannten Gebieten abgesehen, außerdem nennenswertere Erdölvorkommen im nördlichen Canada, in Alaska, in Rußland im Kuban-Distrikt, in Italien, Persien, vor allem in Niederländisch-Indien, in Japan, Sachalin, in Ägypten und an unzähligen anderen Orten gefunden. Zum Teil datieren diese Aufschlüsse aus der allerjüngsten Zeit.

Geologisches. Im Archäischen und Vulkanischen sowie in den cambrischen Formationen wurde Erdöl bis jetzt nicht gefunden. Es tritt erst im Silur auf, der Periode, in welcher eine Überfülle niederer Meerestiere existiert. In der dem Devon folgenden Carbonzeit tritt die Erdölbildung zurück; in den nachfolgenden geologischen Perioden ist sie unbedeutend, erst im Tertiär wird sie durch die während dieser Zeitperiode sich vollziehenden Veränderungen günstig beeinflußt. In dieser Zeit ziehen sich die Meere zurück, in den Buchten werden in ungeheurer Zahl tierische Reste aufgestapelt und die Umbildungsprodukte werden durch Sande, Sandsteine u. s. w. aufgesaugt. Das gebildete Erdöl bleibt entweder an Ort und Stelle, an primärer Lagerstätte, oder gelangt durch Wanderung auf andere, sekundäre Lagerstätten.

Es ist das Verdienst HÖFERs, durch seine Antiklinaltheorie einen außerordentlich wertvollen Fingerzeig für das leichtere Aufsuchen ölführender Terrains gegeben zu haben. Man hat beobachtet, daß die gegenseitige Lage von Erdölaufschlüssen bzw. Erdöllagerstätten durch gewisse Öllinien charakterisiert ist, die unter Umständen auch gekrümmt sein können. Man hat ferner festgestellt, daß diese Öllinien (Abb. 283) mit unter der Erde verlaufenden sog. Antiklinalen, d. i. den höchsten Sattelpunkten der Schichtenfaltungen, korrespondieren, während sich in den Synklinalen (Senkungen, Mulden) das Wasser ansammelt. Daher handelt es sich bei Erdölschürfungen, von vielen anderen Anhaltspunkten natürlich abgesehen, darum, die sog. Dome zu erkennen und im Zusammenhang mit der Untersuchung des Gesteines bzw. durch Probebohrungen ein etwaiges Erdöllager sicherzustellen. Nicht ohne Interesse ist es, daß man, wenn man auf der Landkarte Erdölvorkommen und Verlauf der Gebirgsrücken vergleicht, einen gewissen Parallelismus beider erkennt.

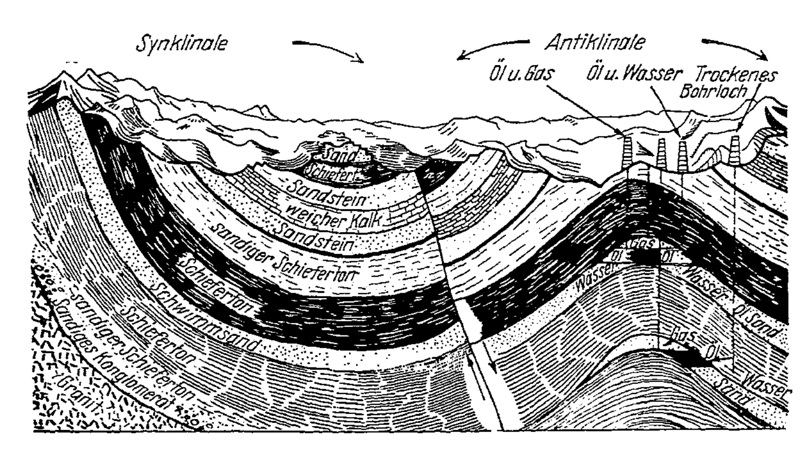


Abb. 283. Typische geologische Formation mit den Sand- und Schutzschichten. Nach einer Broschüre der STANDARD OIL CO.

Auch wenn man ein Erdölvorkommen (in neuerer Zeit unterstützt durch die sog. geophysikalischen Methoden: Torsionswaage von EÖTVÖS, elektrische Apparate) unzweifelhaft festgestellt hat, ist damit über die Produktion nichts gesagt. Das Eigenartige der gegenwärtigen Gewinnungsmethode durch Niederstoßen von Bohrrohren hat zur Folge, daß man in eine Ölzone gelangen kann, aus welcher, unter dem Druck des darüber lagernden Gases stehend, das Öl als Springer oder Fontäne, oft mit ungeheurer Gewalt und begleitet von Sandmassen, herausgeschleudert wird, so daß derartige Ölausbrüche sehr oft den Ruin des Unternehmers nach sich ziehen, oder man kann in die Gaszone geraten und erhält statt Öl nur Gas, und es kann auch durch eruptive Bohrungen in der Nachbarschaft die Produktion tätiger Brunnen beeinträchtigt oder zum Versiegen gebracht werden. Nicht unerwähnt sei, daß Wassereinbrüche ein Gebiet verwässern können und daß der Geologe, abgesehen von der ständigen Kontrolle der durchbohrten Schichten, auch der chemischen Zusammensetzung der Begleitwässer sein Augenmerk zuwenden muß.

Entstehung. Die Frage der Entstehung des Erdöls ist heute noch nicht restlos entschieden. Ohne hier ausführlicher auf die Begründungen der verschiedenen Hypothesen einzugehen, sei bemerkt, daß sich prinzipiell die beiden Anschauungen eines anorganischen Ursprunges (Theorie von MENDEJELEFF) und eines organischen (Theorie von ENGLER-HÖFER) gegenüberstehen.

MENDEJELEFF fußt auf der Beobachtung der Bildung von Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Wasser auf Metallcarbide. Bezügliche Beobachtungen haben schon früher BERTHELOT und dann MOISSAN, SABATIER und SENDERENS, MAILHE gemacht. Auch DAY spricht sich für die anorganische Theorie aus. HÖFER vom geologischen, ENGLER vom chemischen Standpunkte lehnen

diese Theorie ab. Die einen, Anhänger der organischen Bildungstheorie, sehen als Ausgangsmaterial animalische, die anderen vegetabilische Reste an. Die Für und Wider hier wiederzugeben, würde viel zu weit führen. ENGLER und seine Schüler haben in zahlreichen Arbeiten (*B.* **33**, 7 [1900]; *Chem.-Ztg.* **1906**, 711; **1908**, 1192; *B.* **42**, 4610 [1909]; *Chem.-Ztg.* **1912**, 65, 837) nachgewiesen, daß man aus dem Druck-Tran-Destillat von Menhaden-Fischen alle Bestandteile, die ein Erdöl charakterisieren, herstellen kann, und da im Erdöl optisch aktive Bestandteile sowie Stickstoffverbindungen vorkommen, finden sich Gründe genug, um die Entstehung des Erdöls aus Tierresten plausibel zu machen. Schon C. M. WARREN und F. H. STORER haben über die aus Menhadenöl-Kalkseife hergestellte Naphtha in 1867 berichtet (*Journ. prakt. Chem.* **102**, 436; *Wagner J.* **1867**, 734). Später haben der Nachweis von Cholesterin in Erdölen und die Feststellung seiner optischen Aktivität diese organische Entstehungshypothese weiter gestützt. Andererseits haben zahlreiche vegetabilische Ausgangsmaterialien erdölähnliche Öle geliefert, und heute ist die Technik der Kohlenwasserstoffsynthese bekanntlich so weit, daß es gelingt, aus den einfachsten gasförmigen Stoffen (Kohlenoxyd und Wasserstoff) zu erdölartigen Körpern zu gelangen, die, ganz ähnlich wie das Erdöl, ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen und komplizierteren Verbindungen sind, so daß man die Möglichkeit der Synthese solcher Körper aus relativ einfachen Elementen nicht mehr in Abrede stellen kann. Zur Zeit ist aber von der Mehrzahl der Forscher die organische Hypothese als die wahrscheinlichste angenommen worden, und man stellt sich den Abbau der Fettstoffe, der sich in geologischen Zeiträumen unter sehr verschiedenen Bedingungen von Druck und Temperatur abgespielt hat, auf Grund der bezüglichen Versuche in einzelnen Phasen vor, welche hintereinander im Erdinnern vor sich gegangen sind. In der letzten Zeit ist in bezug auf Erdölbildungshypothesen nichts Bedeutendes veröffentlicht worden. Es ist selbstverständlich, daß die prinzipiellen Anhänger der anorganischen Theorie auf die verschiedenen synthetischen Erdölgewinnungsmethoden und die damit erzielten Erfolge hinweisen.

Ein Verzeichnis der wichtigeren, die Entstehung des Erdöls behandelnden Arbeiten findet sich in: KISSLING, Chemische Technologie des Erdöls. 1924, S. 102.

Gewinnung. Die ursprüngliche Gewinnung bestand im Ausschöpfen von sich oberflächlich an einzelnen tieferen Stellen der Erdoberfläche ansammelndem Öl bzw. Bergteer (Teerkuhlen von Hannover); solches Öl wurde einfach mit Schöpflöffeln oder Kübeln nach Maßgabe seines Zulaufes immer wieder abgezogen. Naturgemäß vertiefte man diese seichten Löcher, ging dann auf die Konstruktion von rechteckigen, mit Holz ausgezimmerten Brunnen über, und diese Gewinnung durch Handschächte hat sich außerordentlich lange auch neben den späteren vervollkommneten Methoden erhalten. Sie ist beispielsweise in den Neunzigerjahren des vorigen Jahrhunderts in Rumänien, selbst in den großen Produktionsgebieten, noch in Betrieb gewesen, und diese Brunnen erreichten oft ansehnliche Tiefen. In den Brunnen selbst wurde ein angeseilter Arbeiter, dem man durch einen Blasebalg Luft zuführte, hinuntergelassen; er sammelte das Öl in Lederkübeln, welche man durch einen meist durch Pferde angetriebenen Göpelbetrieb hochbrachte. Das Öl füllte man in Holzfässer und transportierte diese zur nächsten Verladestation. Die Arbeit war nicht nur mühevoll, sondern auch außerordentlich gefährlich und der Transport infolge der großen Leckage außerordentlich kostspielig. Speziell für die Zwecke der Erdwachsgewinnung in Boryslaw sind solche Handschächte noch bis vor 20 Jahren in Betrieb gewesen.

Es war also der sog. Schachtbetrieb, wie er bei der bergmännischen Gewinnung von Erzen üblich ist, die ursprüngliche Gewinnungsmethode. Als in den Vereinigten Staaten das Interesse für die Erdölindustrie durch verschiedene Öl- und Gasfunde wachgerufen wurde, kam BISSELL auf die Idee, nach Art der bekannten artesischen Wasserbohrungen auf Erdöl zu bohren, und im August des Jahres 1859 wurde durch eine derartige Bohrung im Oil Creek das erste Öl aus geringer Tiefe erbohrt. Die Methode des Abteufens von Bohrlöchern wurde seitdem sozusagen zum alleinigen Hilfsmittel der Erdölgewinnung. Hatte man anfangs mit sehr unvollkommenen Einrichtungen gearbeitet, so wurden diese später sehr vervollkommnet, und es wurden Apparate ersonnen, welche außerordentlich rasche Bohrfortschritte unter normalen Umständen ermöglichten. Ungeheure Mengen Öl sind zum Teil durch Pumpbetrieb, zum Teil selbsttätig, oft unter heftigen Ausbrüchen (Fontänen, Gusher), im Laufe der letzten 70 Jahre zutage gefördert worden. Aber die nähere Untersuchung des Nutzeffektes dieser auch noch so vervollkommneten Bohrmethoden hat ergeben, daß auf diesem Wege nur ein Bruchteil des in der angefahrenen Lagerstätte vorhandenen Öles gewonnen wird, während der weitaus größere Teil zurückbleibt; gewiß haben, sobald man diesen Nachteil erkannte, sofort Bestrebungen eingesetzt, eine größere Ausbeute im Bohrbetriebe zu erzielen, z. B. durch Einpressen von Luft, überschüssigem Naturgas und ähnlichen Mitteln, und man hat auch an verschiedenen Stellen Erfolge erzielt. Eine praktisch vollkommene Extraktion der ölführenden Schicht ist aber im Wege der Bohrmethoden bisher unmöglich gewesen, und das gab den Anstoß, sich wieder der Schachtbaumethoden zu erinnern; so hat man in erster Linie in Pechelbronn (SCHNEIDERS), dann auch in den Vereinigten Staaten und in Rumänien begonnen, das System zu vervollkommnen und die ölführenden Schichten in geeigneter Weise entweder direkt anzufahren oder zu unterfahren. Es sind hierbei viele Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, und die Methode ist erst in der Entwicklung begriffen. Jedenfalls ermöglicht ein nach bergbaulichen Methoden gehandhabtes Erdölgewinnungsverfahren, aus dem ölhaltigen Gestein den allergrößten Teil des Öles zu gewinnen und das Gestein auch wirklich praktisch zu extrahieren. Die Schachtbaumethoden liefern daher ein Mehrfaches an Öl im Vergleich zu den Tiefbohrmethoden.

Zur Zeit überwiegen aber die letzteren weitaus, und es ist daher erforderlich, das Wichtigste darüber zu sagen.

Die verschiedenen Länder haben im Laufe der Zeit eine ganze Reihe voneinander sehr verschiedener Bohrsysteme ausgearbeitet, was zum Teil eine Folge der sehr verschiedenen Beschaffenheit der zu durchstoßenden Schichten ist. Es ergibt sich ja ohne

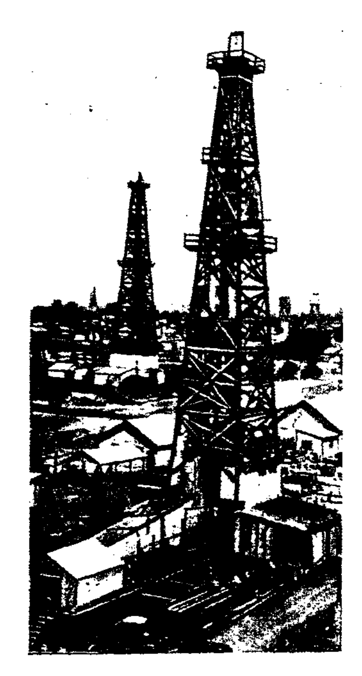


Abb. 284. Einer der tiefsten Ölbrunnen der Welt.

weiteres, daß ganz andere maschinelle Einrichtungen da erforderlich sein werden, wo eine vollkommen gleichmäßige und ungestörte Schichtenablagerung und -folge und von gutartigem Charakter zu durchstoßen ist, und eine wesentlich andere dort, wo sehr schwierige Formationen, Faltungen, Verwerfungen, sehr harte Gesteinsschichten, Schwemmterrains u. s. w. zu durchbohren sind. Diese Umstände haben auch bewirkt, daß in der ersten Zeit nur von Seichtbohrungen, die sich etwa bei 200—300 *m* herum bewegten, die Rede sein konnte. Es bedurfte vieljähriger Erfahrung, ehe man an wirkliche Tiefbohrungen herangehen konnte, und heute ist man selbst in schwierigen Terrains, wie in Boryslaw, auf Tiefen von rund 1800 *m* gelangt, und in den Vereinigten Staaten sind die 2000 *m* bereits überschritten. Abb. 284 zeigt den Brunnen „Athens" der MILEY OIL CO. in Californien, der im Jahre 1925 mit 7591 Fuß (2315 *m*) der tiefste Brunnen der Welt war, inzwischen aber durch den „B 1 University" der TEXON OIL & LAND CY in Big Lake Pool von Rangoon County mit 8532 Fuß (2602 *m*) und vier andere überholt ist (Oil and Gas Journ. 29. Nov. **1928**, S. 91).

Prinzipiell besteht die Bohrarbeit darin, daß erst mit Hilfe einer geeigneten Einrichtung (Seiltrieb, Bohrgestänge), in der ersten Zeit durch Handbetrieb, heute durchweg maschinell, das Bohrwerkzeug (Meißel, Diamantbohrer) in das Bohrloch hinuntergelassen bzw. das Bohrloch hergestellt wird. Das Bohrwerkzeug selbst hängt also in einem über der Bohrstelle errichteten hölzernen oder oft eingeschalten eisernen Bohrturm, entweder an einem Seil (pennsylvanische Methode) oder an Stangen, wobei man entweder die sog. Rutschschere (canadische Methode) oder die sog. Freifallschere (deutsche Methode) verwendet. Gegenüber der Seilmethode, bei welcher man mit Hilfe einer Seilwinde das Bohrwerkzeug jeweils hebt und dann in kurzen Abständen wieder fallen läßt, ist der Stangenbohrbetrieb wesentlich langwieriger und komplizierter. Hat man innerhalb einer gegebenen Zeit eine gewisse Tiefe vorgebohrt, so muß das gesamte Gestänge hochgezogen und Stange für Stange auseinandergeschraubt werden. Von der außerordentlich hohen Beanspruchung des Stangenmaterials abgesehen, ist die Arbeit wiederholt mit Stangenrissen und dadurch veranlaßten, oft äußerst langwierigen und sehr oft erfolglosen Reparaturen oder Ausbesserungsarbeiten verbunden. Die sog. Vernagelungen so hergestellter Bohrlöcher bedeuten in schwierigem Terrain oft jahrelangen Stillstand und den Ruin des Bohrloches.

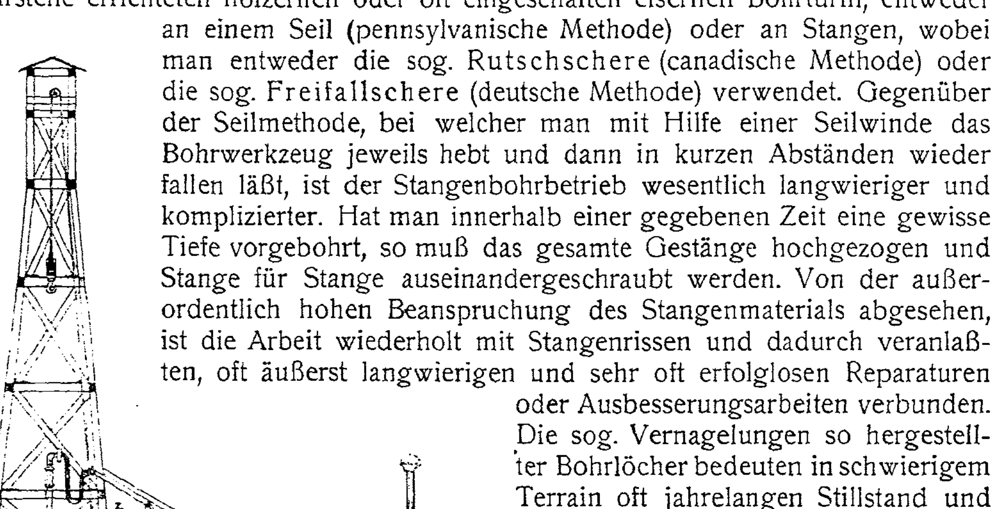


Abb. 285 Bohranlage nach RAKY.

Die geringen Tiefen, in welchen man anfangs bohrte, erforderten Rohrdurchmesser von nur wenigen Zoll. Mit zunehmender Tiefe mußte man nicht nur zunehmend größere Anfangsrohrdurchmesser verwenden, es ergab sich auch die Notwendigkeit, die Rohrdurchmesser nach und nach immer mehr

zu verringern, so daß die verschieden dimensionierten Rohre mit zunehmender Tiefe teleskopartig ineinandergeschoben und untereinander jeweils sorgfältig abgedichtet werden mußten, wozu noch kam, daß beim Durchstoßen von wasserhaltigen Schichten das Bohrloch durch geeignete Maßnahmen abgesperrt werden mußte, da Wasser der Feind jeder Ölbohrung ist. Der mit zunehmender Tiefe sich steigernde Gebirgsdruck machte überdies die Verwendung druckfester Rohre notwendig. Es kommt wiederholt vor, daß in Regionen besonders starken Gebirgsdruckes auch sehr starke Bohrrohre wie Papier zusammengedrückt werden.

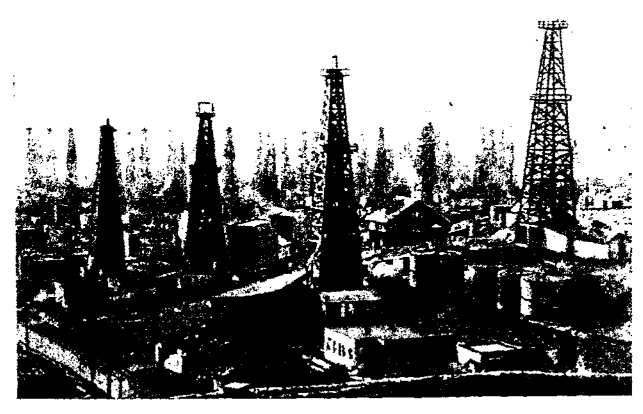


Abb. 286. Bohrturmlandschaft im Long Beach Feld (Californien).

Abgesehen von den genannten verschiedenen Methoden des Bohrens an sich hat man noch die sog. Trockenbohrung von der mit Wasserspülung zu unterscheiden.

Bei der Trockenbohrung bleibt das zerriebene Material zum Teile im Bohrloch und muß jeweils nach einem gewissen Bohrfortschritt mit Hilfe des Bohrlöffels beseitigt werden, was besonders bei Stangenbohrung in großer Tiefe außerordentlich viel Zeitverlust und Kosten verursacht; man bedenke, daß oft 100 Stangen auseinandergenommen werden müssen, um den Bohrmeißel hochzubringen und statt dessen den Löffel einzuführen, der dann wieder durch Zusammenfügen der Stangen an den Ort, wo sich der Bohrschmand befindet, hinuntergelassen wird. Bei der Wasserspülung wird dieser Bohrschmand durch einen eingepreßten Wasserstrom hochgeführt. Über die Zulässigkeit der Spülbohrung sind die Bohrfachleute geteilter Meinung. Es wurden vielfach dagegen Einwände erhoben, besonders der, daß bei Arbeiten mit Spülwasser dieses in etwa angefahrene Ölschichten eindringe, wodurch das Öl am Austreten verhindert wird, und daß ölführende Schichten dabei leicht überbohrt würden. Man hat von anderer Seite diese Einwände als ungerechtfertigt bezeichnet.

Das Anbohren einer Ölzone gibt erst die Möglichkeit, das Öl auszubeuten. Die Sonde kann entweder selbsttätig Öl geben, unter Umständen eruptiv, wobei oft Gas- und Ölausbrüche einander abwechselnd folgen und die Bewältigung der plötzlich emporgeschleuderten, oft mit Sand verunreinigten Ölmassen oft großen Schwierigkeiten begegnet, oder das Öl wird mittels geeigneter Apparate (Kolben, Löffel, Luft u. s. w.) hochgefördert. Tritt nach gewisser Zeit eine Erschöpfung des Ölhorizontes ein, so wird tiefer gebohrt, sofern die geologischen Anzeichen ein Tieferbohren befürworten. In bekanntem Terrain, wo durch zahlreiche Bohrungen die Schichtenfolge ziemlich sicher nachgewiesen ist, hat man im allgemeinen schon bei Ansetzen der Bohrung einige Anhaltspunkte, in welcher Tiefe man etwa fündig werden dürfte; doch ist auch hier erfahrungsgemäß keinerlei Sicherheit gegen Fehlleistungen und Trockenbohrungen gegeben.

Man hat unter Umständen mit Paraffinverstopfungen, die den Zufluß des Öles hemmen, zu kämpfen und vielerlei, aber bis heute nicht restlos befriedigende Methoden ersonnen, das Paraffin zu entfernen. Andererseits hat man durch das in Amerika schon lange geübte Torpedieren wiederholt mit Erfolg die abnehmende Produktion von Bohrlöchern wieder wesentlich gesteigert. Der Vorgang besteht darin, daß man in einer Blechhülse Nitroglycerin an die gewünschte Stelle hinunterläßt und dort zur Explosion bringt. Inwiefern das Torpedieren richtig ist, hängt von der genauen Kenntnis aller Umstände ab. Jedenfalls ist vollkommen irrig, es prinzipiell zu verbieten.

Die Abb. 285 zeigt eine Bohranlage nach Raky, im vorliegenden Falle eine Anlage mit Gestänge, Wasserspülung und Stoßbohrung.

Das Charakteristische liegt hier in der Befestigung des in Spannschrauben *b* einer Federbatterie *c* gelagerten Bohrschwengels, dessen Lagerung demnach elastisch ist, so daß ein dem steifen Gestänge an sich innewohnender Nachteil beseitigt wird. An das Hohlgestänge, aus dem das Spülwasser ausfließt, schließt sich unten der Bohrmeißel unmittelbar an. Die Nachlaßvorrichtung ermöglicht die Abbohrung um die doppelte Gestängelänge (10 *m*) ohne Unterbrechung; sie besteht aus einem Klemmschlüssel und einer über diesem befindlichen Klemmvorrichtung, durch die das Gestänge ohne Unterbrechung des Bohrens nachgelassen werden kann. Die Bewegung ist eine solche, daß sich der Drehpunkt des Bohrschwengels beim Anheben des Gestänges nach dem Kopfende, bei dessen Niederfallen nach der Kurbelseite verschiebt; die federnde Lagerung bewirkt die Ausgleichung der plötzlichen Änderung der Kraftrichtung beim Aufheben des Bohrgestänges. Der Bohrmeister fühlt am Krickel, ob der Meißel im richtigen Moment auf die Bohrlochsohle aufschlägt und ob die durch das Gestänge nach oben kommende Schwingung mit der nächsten Hubbewegung des Schwengels zusammenfällt; er kann hiernach beurteilen, ob nachzulassen, ob die Tourenzahl zu verändern und welche Spannung den Federn zu geben ist.

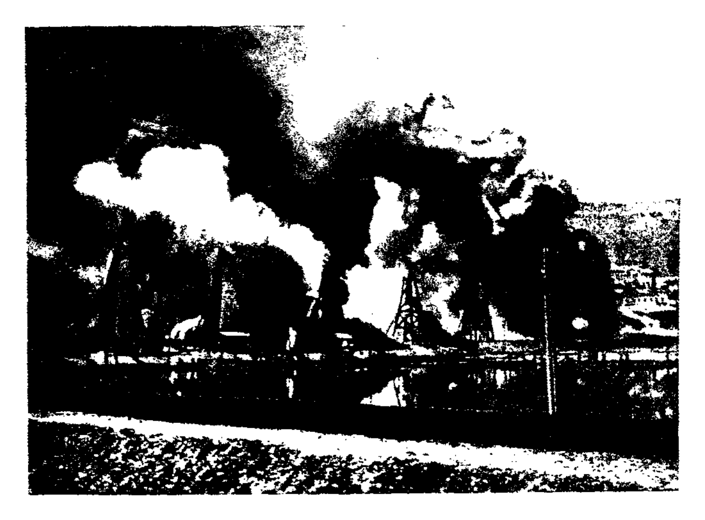


Abb. 287. Brennende Erdölsonde.

Außer der Stoßbohrung unterscheidet man noch Drehbohrung (mittels Schnekkenbohrer, Löffel) und Freifall-Bohrung (mittels Rutschschere und Freifallbohrer). Es würde zu weit führen, hier auf die Einzelheiten der Bohrtechnik einzugehen, da diese einen ganz besonderen Zweig des Gesamtgebietes der Erdöltechnik bildet. Abb. 286 (S. 505) zeigt eine typische „Bohrlandschaft"; man spricht nicht mit Unrecht von einem „Wald von Bohrtürmen". Ebenso zeigt Abb. 287 eine brennende Erdölsonde, Abb. 288 eine Erdölexplosion. Die Art und Weise, wie derartige brennende Fontänen gelöscht werden, kann hier nur angedeutet werden; die Arbeit gehört zu den schwierigsten, aber auch sinnreichsten der Erdöltechnik.

Im allgemeinen sind brennende Gasbrunnen nicht allzu schwer zu löschen, wenn es gelingt, die Gasausströmung auf einen einzigen Gasstrom zu beschränken. Zwischen Rohrkopf und Flamme ist immer ein – je nach der Stärke des Gasstromes – mehr oder minder großer Zwischenraum, dann erst folgt die Flamme. Man richtet gegen diesen Teil der Säule hinreichende Dampf- oder Wasserströme, um die Flamme auszulöschen, was in den weitaus meisten Fällen gelingt. Man stellt hierbei rund um den brennenden Brunnen fahrbare Dampfkessel, wie sie auf den Gruben üblich sind, auf und schlägt die Enden der Dampfrohre flach, damit der Dampf einen Schleier bildet. Die Bedienungsmannschaft schützt sich hierbei sowie auch bei Ölbränden mit Hilfe von Blechschilden.

Wiederholt werden auch Gasbrände gelöscht, indem man Hauben in sinnreicher Weise über das Rohr stülpt; wiederholt auch, indem man eine entsprechende Menge Dynamit in unmittelbarer Nähe der Flamme explodieren läßt, so daß durch die Erschütterung die Flamme erlischt.

Wesentlich schwieriger gestaltet sich das Löschen von Ölbränden, insbesondere wenn es sich um große Ölmengen handelt. Denn während bei Gasbränden Boden und Umgebung sich in der Regel nur sehr mäßig erwärmen, weil ja das ganze Gas emporsteigend verbrannt wird, brennt bei Ölbränden ein Teil des Öles der Fontäne, ein anderer Teil fließt rings um das Bohrloch und erzeugt einen großen Brandherd, der den Boden derartig erhitzt, daß meist, auch wenn schon das Löschen der eruptierenden Ölsäule gelungen ist, das weiter ausströmende Öl sich wiederholt an der heißen Bodenfläche entzündet. Auch hier ist das übliche Löschmittel Dampf bzw. Wasser, und man trachtet, durch große Mengen beider das Feuer zu löschen. In schwierigeren Fällen muß man zu kostspieligeren und langwierigen Methoden greifen. Es wird beispielsweise in entsprechender Tiefe ein Tunnel gegraben, welcher bis an das Bohrloch heranreicht, und nun wird das Bohrrohr unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln und guter Abdichtung mit einer Leitung verbunden, welche einen Teil des Ölstromes ableitet und so die Menge des verbrennenden Öles verringert. Bei systematischer Durchführung der Arbeit gelingt es so, die brennende Ölsäule zu löschen. In vielen Fällen erfordert die Löscharbeit außerordentlich viel Geduld. Aus letzter Zeit berichtet z. B. S. DICKEY (Oil News **1929**, S. 81) von einem Grubenbrand, der erst nach 7 wöchigem Kampfe, nachdem man 13 4 zöllige Dampf- und Wasserleitungen angelegt und einen Tunnel gegraben hatte, gelöscht werden konnte. C. B. BOWIE hat in Bull. No. 170 des Bureau of Mines über die Methoden des Löschens der Öl- und Gasbrände sowie über das Verhindern ihres Entstehens eingehend berichtet (Washington 1920).

Lagerung. Das ausströmende Erdöl ist selten rein. Es muß daher vor allem von mitgerissenem Bohrschmand, mit hochgetriebenem Sand und Wasser sowie von eingeschlossenem Gas befreit werden. Das mit dem Erdöl ausströmende Gas wurde jahrzehntelang in die Luft gelassen; heute wird es durch Absperren des Rohrkopfes abgefangen, entbenziniert (s. Erdgas, Bd. **IV**, 481) und dann seinen verschiedenen Verwendungszwecken zugeführt. Außerdem dienen sog. Separatoren verschiedenartigster Konstruktion zur Scheidung des Sandes bzw. Schlammes vom Öl. In vielen Gegenden kommt das Öl mit so viel Wassergehalt zutage, daß besondere Entwässerungsmaßnahmen erforderlich sind, da eine Abscheidung des Wassers durch bloßes Absitzenlassen nicht gelingt. Besonders in Californien hatte man in

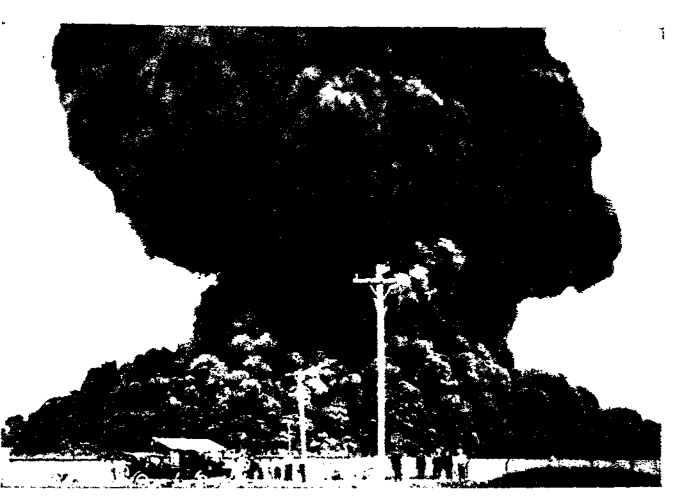


Abb. 288. Brennendes Erdöl (Explosion).

außerordentlichem Maße mit der Schwierigkeit der Scheidung emulgierter Rohöle zu kämpfen. Es ist gelungen, durch elektrische Entwässerungsverfahren den Wassergehalt so herabzudrücken, daß die Öle der späteren Verarbeitung zugeführt werden können. Andere Methoden bestehen im Zusatz verschiedenartiger Chemikalien, wie z. B. Phenole, Sulfonsäuren, Naphthensäuren u. s. w., die emulsionszerstörend wirken.

Unter allen Umständen muß das geförderte Öl gelagert werden. Dies geschah anfangs in primitiven, durch Erdwälle geschaffenen Gruben, besonders bei großen Ausbrüchen von bedeutendem Umfang und Inhalt. Bei regelmäßiger Produktion konnte man Holzbottiche verwenden, bei sehr großen Förderungen, wie in Californien, benötigt man Erdreservoire, neuerdings betonierte Gruben, die oft viele Millionen Faß enthalten. Man bedeckt sie mit Holzdächern, die einen Blechbeschlag erhalten, und sorgt neuerdings angesichts großer Brände, die sich vor ganz kurzer Zeit bei derartigen Massenbehältern ereignet haben, durch ein Netz von Blitzableitern für Sicherung gegen Blitzgefahr.

Während bei schweren Erdölen der Verdunstungsverlust relativ erträglich ist, da sie nur geringe Mengen der leichteren Bestandteile, Benzine, enthalten, ergibt sich bei leichten benzinhaltigen Ölen — es gibt solche mit 30—40% und mehr Benzingehalt — bei längerem Lagern, zumal in der heißen Jahreszeit oder im tropischen Klima, ein außerordentlich hoher Verlust. Man hat, ähnlich wie mit Erdgas, nach dieser Richtung jahrzehntelang in den Vereinigten Staaten Raubbau getrieben und selbst, als man zu den bekannten zylindrischen Eisenbehältern (Tanks) überging, diese ohne ordentliche Abdichtung nur mit Holzdächern überdeckt. Die letzten Jahrzehnte haben hierin gründlich Wandel geschaffen, und man hat den Wert der luftdicht mit Blechdecken versehenen Tanks erkannt, bei welchen der Verdunstungsverlust unvergleichlich geringer ist. Derartige Tanks werden seit wohl 40 Jahren in den europäischen Raffinerien ausschließlich verwendet; ja man hat durch besondere Maßnahmen, Ummauerung mit Luftisolierung, Verwendung flacher Decken mit Wasserbelag, Wasserberieselungseinrichtungen, den Verdunstungsverlust wesentlich eingeschränkt. In letzter Zeit hat man den Leerraum zwischen Öloberfläche und Reservoirdecke überhaupt dadurch ausgeschaltet, daß man sog. schwimmende Dächer (WIGGINS) konstruierte, die entsprechend dem Steigen und Fallen des Flüssigkeitsniveaus sich heben oder senken. Man hat die Reservoirdecken auch mit sog. Gassäcken in Verbindung gebracht, wobei die Säcke unter Ausschluß jeder Verbindung mit der Außenluft sich periodisch mit Gas füllen und beim Entleeren der Reservoire sich wieder entleeren. Eiserne Reservoire werden heute in Größen bis zu 120 000 Faß ($18^3/_4$ Million. *l*!) und mehr gebaut. Eingehende Versuche haben gezeigt, daß auch der Anstrich in bezug auf den Verlust eine wesentliche Rolle spielt und daß ein Anstrich in lichten Farben (Aluminiumbronzefarbe) den Verlust wesentlich herabdrückt.

Die Eisenreservoire werden entweder, wenn der Boden hinreichend tragfähig ist, direkt auf ihn oder nötigenfalls auf einen Mauerkranz gestellt, innerhalb dessen der Sand festgestampft wird. In besonderen Fällen sind Betonunterlagen erforderlich. Ein Reservoirpark nimmt sehr be-

deutende Grundflächen ein, da die einzelnen Behälter voneinander in bestimmten Entfernungen aufgestellt sein müssen, um im Brandfalle das Übergreifen von einem Behälter auf den anderen möglichst zu vermeiden. Davon abgesehen, werden sie noch durch Erdwälle von solcher Höhe geschützt, daß im Falle des Ausrinnens der Reservoirinhalt innerhalb der Erdwälle Platz hat. Weiterhin werden noch Blitzschutzeinrichtungen angebracht, und große Depots haben außerdem Einrichtungen, welche es gestatten, durch Bildung von Schaum oberhalb der brennenden Oberfläche den Brand rasch zu ersticken (Schaumlöschverfahren, s. Feuerlöschmittel).

Bei großen Reservoiren ist der Qualität des Blechmaterials und sorgfältiger Vernietung ganz besondere Aufmerksamkeit zu schenken, weil die Seitendrücke auf die Mantelbleche naturgemäß ganz bedeutend sind. Auf die Details konstruktiver Natur kann hier nicht eingegangen werden. Die Reservoire erhalten Zu- und Ablaufeinrichtungen, welche durch geeignete Absperrorgane gesichert werden, ferner Einrichtungen zur Kontrolle des Flüssigkeitsstandes, Stiegen oder Leitern, Ventilationseinrichtungen mit Sicherheitsnetzen und im Innern Schwenkrohre, welche ermöglichen, durch ihr Hinaufziehen oder Herablassen das Öl aus allen Schichten zu entnehmen, ferner am Boden in verschiedener Ausführungsform Heizschlangen, die zumeist von Dampf durchströmt werden und entweder bezwecken, aus wasserhaltigen Ölen das Wasser leichter zum Absitzen zu bringen, oder, wenn es sich um stark stockende Öle handelt, diese hinreichend flüssig zu halten, um sie abpumpen zu können. Zu allen Reservoirstationen gehören Pumpanlagen, die entweder durch Dampf oder elektrisch oder auf andere Weise betrieben werden, und man wählt naturgemäß in geordneten Betrieben für die verschiedenen Qualitäten verschiedene Pumpen. In besonderen Fällen werden die Reservoire hochgestellt (auf hohe Mauersockel oder Eisengerüste), und sie pflegen dann in der Regel als Fülltürme für die einzelnen Betriebsabteilungen zu dienen. Reservoire für Benzin werden isoliert oder mit flachen Decken versehen, auf denen eine zeitweilig zu erneuernde Wasserschicht ruht.

Für die Fertigprodukte, was hier des Zusammenhanges wegen erwähnt sein möge, müssen zur Vermeidung von Verunreinigungen die Reservoire besonders sorgfältig instandgehalten werden. Ein Teil von ihnen dient in den Abfüllokalen als Füllgefäße. In den Raffinerien selbst ist die sog. feuersichere Benzinlagerung (Lagerung feuergefährlicher Stoffe), wie sie in mannigfaltigen Systemen innerhalb bewohnter Baulichkeiten behördlich vorgeschrieben ist, nicht üblich. Nur ganz leichte, sehr flüchtige Benzine pflegt man in eisernen Gefäßen von viereckiger Form, oder auch in zylindrischen liegenden Kesseln aufzuheben, welche sich in gut überwölbten Gruben befinden.

Transport. Sieht man von den primitivsten älteren Methoden des Transportes in Krügen, Glasballons und auch in Fässern ab, so wäre hier nur kurz der Transport einerseits des rohen Erdöles, andererseits der Produkte zu besprechen. Der Transport des Rohöls durch Leitungen, wie er in Amerika und an anderen mächtigen Produktionsorten üblich ist, ist der rascheste, billigste und, beim heutigen Stande der Technik in bezug auf Verlegen und Abdichten der Rohre, mit den geringsten Verlusten behaftet. In Ländern, wo Rohrleitungen nicht zur Verfügung stehen, ist der Tankwagentransport in den bekannten Zisternenwagen, welche man möglichst zu geschlossenen Zügen vereinigt, üblich. Der Überseetransport, der sich sehr lange so abgespielt hat, daß im Schiffsinnern die gefüllten Fässer verstaut wurden, eine Methode, die mit großen Verlusten verbunden war, geschieht heute ausnahmslos durch Tankschiffe, wobei der Antrieb durch Dieselmotoren geschieht. Ungeheure Mengen werden auf diese Weise durch Hunderte von Tankschiffen über die Meere gebracht.

Für raffiniertes Petroleum hat sich vielfach der sog. Kannenbetrieb eingebürgert, weil speziell im Osten der Mangel der Verkehrsmittel den Transport großer Gefäße unmöglich macht. Es war vor allem die STANDARD OIL CO., die diesen Kannentransport eingeführt hat.

Eine immer größere Rolle spielt besonders für den städtischen Konsum der Straßentankwagen, der in bezug auf seine Einrichtungen dem Zisternenwagen nachgebildet ist und fast ausschließlich für den Benzin- und Petroleumtransport in Frage kommt.

Jahrzehntelang hat man das Schmieröl nur in Fässern transportiert, von der vorgefaßten Meinung ausgehend, daß die Schwierigkeiten des Bulk, d. i. des Tanktransportes, zu groß wären; heute hat man auch diese Schwierigkeiten überwunden.

In sehr großem Ausmaße verwendet man, vor allem für Benzin, aber auch für Petroleum, Eisenfässer, welche keines Innenanstrichs, wie dies bei Petroleumholzfässern der Fall ist, bedürfen. Im Detailbetriebe spielt noch immer der Faßtransport eine bedeutende Rolle, und große Raffinerien besitzen eigene Faßfabriken, insbesondere für Schmieröl, weil hier die verschiedensten Sorten in Frage kommen. Man verwendet vorzugsweise Eichenholz und muß die Fässer ausleimen, um nicht zu große Leckageverluste zu erleiden, die sich aber bei Holzemballage nicht gänzlich vermeiden lassen.

Für die Manipulation, sowohl mit Zisternenwagen wie Straßentankwagen und Fässern bzw. Kannen, bestehen besondere gewerbebehördliche Schutzvorschriften, behufs Vermeidung

von Brand- oder Unglücksfällen. Verschiedentlich ist nach dieser Richtung durch übergroße Strenge, in Unkenntnis der wirklichen Gefahr bzw. der wirklichen Gefahrenquellen, stark gesündigt worden, wodurch der Handel außerordentlich geschädigt wurde. In letzter Zeit ist jedoch überall ein wesentlicher Fortschritt zu verzeichnen, und auch die Apparate, z. B. jene in den Städten (vgl. Feuergefährliche Flüssigkeiten, Lagerung von), oder in Amerika auf den Landstraßen, zur Abgabe insbesondere von Benzin, sind heute technisch so vervollkommnet, daß man neuerdings bereits automatische Apparate aufstellt, welche das gegebene Quantum Benzin gegen Einwurf des entsprechenden Betrages ohne Bedienung abgeben.

Physikalische Eigenschaften. 1. Löslichkeit. In Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. s. w. sind die meisten Erdölsorten leicht löslich. Amylalkohol löst die meisten Erdölbestandteile leicht, Äthylalkohol viel schwerer, so daß man sich dieser beiden Lösungsmittel zur fraktionierten Fällung und zur Scheidung verschiedener Kohlenwasserstoffgruppen bedienen kann (MABERY, *Ind. engin. Chem.* **16**, 911 [1924]). Wasser löst sich nur spurweise im Erdöl, dagegen spielt in der Technik die Emulgierbarkeit des Erdöls bzw. seiner Produkte mit Wasser eine teils erwünschte, teils unerwünschte Rolle. Die festen Kohlenwasserstoffe des Erdöls sind in den flüssigen nur in beschränktem Maße löslich.

DOW und REISTLE jr. haben die Frage der Absorption von Erdgas und Luft in Rohpetroleum untersucht, wobei sie ferner feststellen, daß 84% des Rohöls im Sand bleiben (*Mining and Metallurgy* **5**, 336; *Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 1537). WOOG (*Compt. rend. Acad. Sciences* **177**, 60 [1923]) stellte fest, daß sowohl gesättigte wie ungesättigte Kohlenwasserstoffe relativ rasch Wasser aufnehmen und daß ein gesättigtes Öl die Glaswand rascher benetzt als ein ungesättigtes. A. JAEGER (*Brennstoff-Chem.* **4**, 259 [1923]) stellt fest, daß die Löslichkeit flüssiger Kohlenwasserstoffe in überhitztem Wasser nur bei den ersten Gliedern der Benzolhomologen höhere Werte erreicht, bei allen anderen Kohlenwasserstoffreihen aber relativ gering bleibt. KUBIÉ (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 768) fand, daß 1 cm^3 Paraffinöl 0,841 cm^3 CO_2 (bei 24–25°), 0,134 cm^3 O_2 (bei 28°), 0,071 cm^3 N_2 (bei 22°) bei 376 *mm* (?) Druck löst.

2. *Spez. Gew.* und Ausdehnungskoeffizient. Das *spez. Gew.* der zahlreichen Erdölsorten schwankt zwischen 0,650 und 1,20. Durch die in der Natur oder beim Lagern und Raffinieren sich abspielenden Vorgänge der Verflüchtigung niedrig siedender Anteile und ev. gleichzeitiger Oxydation wird das *spez. Gew.* erhöht, durch die Adsorption hoch siedender, asphaltartiger Anteile bei der Wanderung des Erdöls durch poröses Gestein erniedrigt.

Zur Berechnung des der Normaltemperatur (15°) entsprechenden *spez. Gew.* aus dem bei der Temperatur t ermittelten benutzt man meistens die einfache Gleichung $D_{15} = D_t + \alpha\,(t-15)$, in der α den absoluten Ausdehnungskoeffizienten, t die Versuchstemperatur, D_{15} und D_t die *spez. Gew.* bei den entsprechenden Temperaturen bedeuten; indessen muß man, wenn Versuchstemperaturen in Frage kommen, die um mehr als einige Grade von 15° abweichen, verschiedene Werte für α einführen. Physikalische Zustandsänderungen, Gegenwart fester Paraffinteilchen oder asphaltartiger Stoffe können die Beziehung zwischen Ausdehnungskoeffizient und Temperatur – im allgemeinen steigt jener mit dieser – erheblich beeinflussen; mit steigendem mittleren Siedepunkt der Fraktionen nimmt der Ausdehnungskoeffizient ab.

Für russische (Baku-) Erdölsorten hat man z. B. folgende Korrektionstabelle aufgestellt:

Ablesungstemperatur A = Grad	Für Erdöl	Für Benzin und Leuchtöl	Für Mittelöl (Solaröl)	Für Schmieröl	Für Rückstand (Masut)
0–15	$\alpha = 0{,}00063$	0,00071	0,00069	0,00063	0,000631
15–20	$\alpha = 0{,}00065$	0,00072	0,00070	0,00064	0,000632

MENDELEJEFF fand für Baku-Erdöl eine Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten von 0,00082 (Fraktion 0,700–0,720) auf 0,00060 (Fraktion 0,910–0,920); beim pennsylvanischen Erdöl liegen die Ausdehnungskoeffizienten teils etwas höher, teils etwas tiefer als beim russischen. Betreffs des Ausdehnungskoeffizienten des Paraffins vgl. *Chem. Ztrlbl.* **1919**, IV, 939. Man muß jeweils die Ausdehnungskoeffizienten von praktisch verwendeten Ölen, insbesondere aber neuerbohrten Rohölen bestimmen, weil diese Zahlen für die Praxis äußerst wichtig sind, u. zw. zur Reduktion auf Normaltemperatur (15°) und zur Volummessung in Tanks, Zisternenwagen, Tankschiffen u. s. w.

3. Die molekulare Beschaffenheit. Es ist wahrscheinlich, daß in dem als Erdöl bezeichneten komplizierten Gemisch zahlreiche den verschiedenen Kohlenwasserstoffreihen angehörende Glieder, auch größere Molekelkomplexe vorhanden

sind. Faßt man den kolloidalen Zustand als eine durch Bildung von Molekelkomplexen hervorgerufene Erscheinung auf, so wird man auch beim Erdöl einen solchen Zustand als unter geeigneten Bedingungen vorhanden annehmen können, und in der Tat sind dessen typische Eigenschaften, wie abweichende Kompressionskonstanten, Adsorption, TYNDALLsches Phänomen, Fluorescenz, Sichtbarkeit im Ultramikroskop, beim Erdöl nachgewiesen.

4. Zähigkeit (Viscosität). Die Zähigkeit der im Erdöl vorkommenden reinen Kohlenwasserstoffe ist nicht nur vom Molekulargewicht und der Temperatur abhängig — sie wächst mit steigendem Molekulargewicht und sinkender Temperatur —, sondern auch von der Konstitution der Kohlenwasserstoffe. Bei Zugrundelegung des ENGLERschen Zähigkeitsmessers kann man die Regel aufstellen, daß bei 20° die Zähigkeit der Benzinsorten selten 1 ENGLER-Grad (E) erreicht, jene der Leuchtölsorten zwischen 1,04 und 1,10 E liegt, die der Lagerschmieröle von 4—35 E steigt, während die Zylinderöle bei 50° eine Zähigkeit von 30—60 E besitzen. Die Zähigkeit der Paraffinkohlenwasserstoffe ist gering; auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind nach J. MARCUSSON (*Chem.-Ztg.* **1913**, 533) nicht die Träger der Zähigkeit hochviscoser, aus Erdöl hergestellter Schmieröle; als solche werden die kondensierten Naphthene (Polynaphthene), die den Hauptbestandteil des russischen dickflüssigen Maschinenöls bilden, angenommen.

Man bezeichnet wissenschaftlich als „Zähigkeit" den inneren Reibungswiderstand einer Flüssigkeit, welcher proportional ist der Größe der reibenden Fläche, der Änderung der Geschwindigkeit in einer zur Reibungsfläche senkrechten Richtung und einer Konstanten, die von der Beschaffenheit der Flüssigkeit und ihrer Temperatur abhängt.

DUNSTAN und THOLE (Oil News, 20. April 1918) haben die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Viscosität von Schmierölen untersucht. D. B. MACLEOD fand zwischen Viscosität und Molekulargewicht eine lineare Beziehung (Trans. Faraday Soc. **20**, 348; *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 2526; **1926**, I, 815) und studierte auch die Viscosität von Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten (Trans. Faraday Soc. **21**, 160). F. W. LANE und E. W. DEAN (*Ind. engin. Chem.* **16**, 905 [1924]) stellten eine Gleichung auf, auf Grund deren man Viscositätstemperaturkurven konstruieren kann; eine graphische Methode hat W. A. HERSCHEL (Petr. World **1922**, 212) ausgearbeitet. A. R. FORTSCH und R. E. WILSON (*Journ. Soc. chem. Ind.* **43** [39] 777 [1924]) haben die Viscosität bei höheren Temperaturen untersucht. Die logarithmischen Kurven der Viscosität, bezogen auf die Temperatur, konvergieren alle gegen die obere Temperaturgrenze hin. J. B. HILL und H. B. COATES (*Brennstoff-Chem.* **1927**, 312) studierten die Beziehungen zwischen Viscosität und *spez. Gew.* von Petroleumprodukten (vgl. auch *Proceed. Roy. Soc. London* **97 A**, 240 [1920]). P. W. BRIDGMAN (Proc. National Acad. of Sciences, Washington **11**, 603 [1925]) gibt an, daß, mit Ausnahme von Wasser, die Viscosität mit steigendem Druck steigt. J. R. LEWIS (*Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 626 [1925]) untersuchte die Viscosität von Flüssigkeiten, die Gase gelöst enthalten, D. B. MACLEOD (Trans. Faraday Soc. **19**, 6) die Beziehung zwischen Viscosität und Ausdehnungskoeffizient. H. W. FULWEILER und C. W. JORDAN (*Ind. engin. Chem.* **15**, 723) stellten fest, daß die Viscosität bei Petrolölen nach einiger Zeit zurückgeht und erst nach 24h konstant wird.

5. Lichtbrechung. Die Paraffinkohlenwasserstoffe besitzen das kleinste Brechungsvermögen; dann folgen die Olefine, Naphthene und aromatischen Kohlenwasserstoffe; man kann also durch Bestimmung des Brechungsexponenten gleichsiedender Fraktionen einen Schluß auf die Zusammensetzung einer Erdölsorte ziehen. Nach einer von ENGLER und SCHNEIDER (Dissertation, Karlsruhe 1888) von der Atomrefraktion ausgehenden Berechnung zeigen die Naphthene das geringste spezifische Brechungsvermögen, dann folgen die Paraffine, die Äthylenkohlenwasserstoffe und die Benzolhomologen. Entfernt man nämlich durch Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure die Olefine und aromatischen Kohlenwasserstoffe, so nimmt das *spez. Gew.*, der Brechungskoeffizient und das spezifische Brechungsvermögen des so behandelten Kohlenwasserstoffgemisches ab; eliminiert man durch anschließende Einwirkung anhydridhaltiger Schwefelsäure auch die Naphthene, so erfahren *spez. Gew.* und Brechungsindex eine weitere Abnahme, während das spezifische Brechungsvermögen zunimmt und schließlich ein Maximum erreicht; man kann so Schlüsse auf das Vorwalten der einen oder anderen Körpergruppe ziehen. LE ROY (*Chem. Ztrlbl.* **1911**, I, 839) gibt an für

	Brechungsindex		
	amerik.	russ.	rumän.
Rohöl	1,4540	1,4595	1,4639
Destill. 0,720	1,3995	1,4105	1,4055

Es sei hier anschließend erwähnt, daß die Durchsichtigkeit oder Undurchsichtigkeit der Naphtha unter Umständen wichtig ist (Zollbestimmungen, M. LATKIN, Neftj. Delo **1910** [14] 8).

6. Optische Aktivität. Mit der Eigenschaft des Erdöls und der Erdöldestillate, die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahls zu drehen, haben sich seit der im Jahre 1835 von BIOT gemachten Entdeckung dieser Eigenschaft zahlreiche Forscher eingehend beschäftigt. Das Drehungs-

vermögen des Erdöls selbst hat man wegen seiner meistens intensiven Färbung nur vereinzelt direkt ermitteln können, das der Erdölfraktionen ist sehr verschieden; die unter 200° siedenden Anteile sind meistens inaktiv; mit steigendem Siedepunkt wächst das Drehungsvermögen, erreicht bei den zwischen 250 und 300° (unter 12–15 *mm* Druck) siedenden Fraktionen ein Maximum und sinkt dann wieder bei den höher siedenden Fraktionen. Fast alle Erdöle und Erdöldestillate sind rechtsdrehend; bei den höchstaktiven Fraktionen hat man Drehungswinkel von 16° (aus Baku-Erdöl), 25° (aus galizischem Erdöl), ja sogar 40° (aus argentinischem Erdöl) gefunden. Im allgemeinen besitzen die kaukasischen, galizischen und rumänischen wie auch die deutschen Erdölsorten ein stärkeres Drehungsvermögen als die amerikanischen der östlichen Ölfelder, besonders die pennsylvanischen.

Nach MARCUSSON (*Chem.-Ztg.* **1907**, 419) hat man die zuerst von M. A. RAKUSIN (*Chem.-Ztg.* **1905**, 743) beobachtete Erscheinung, daß die Lösungen mancher Erdölsorten in Benzol nur den gewöhnlichen, nicht aber den polarisierten Lichtstrahl durchlassen, auf die Anwesenheit kolloidal gelöster, asphaltartiger Bestandteile zurückzuführen. Die für den polarisierten Lichtstrahl undurchlässigen Erdölsorten bezeichnet man als optisch voll, die durchlässigen als optisch leer. Fällung der Asphaltstoffe mittels Äther-Alkohols oder Filtration durch adsorbierende Medien, wie Bleicherde u. s. w., vermag die optisch vollen Erdöle in leere überzuführen.

Als Träger der optischen Aktivität des Erdöls ist vermutlich ein gesättigter Kohlenwasserstoff, vielleicht ein Polynaphthen, anzusprechen. Bei der Fraktionierung des Erdöls ist, wenn die optische Aktivität erhalten bleiben soll, der Ausschluß höherer Temperatur erforderlich; man muß also unter stark vermindertem Druck fraktionieren, da sonst einerseits Zersetzungsvorgänge eintreten, andererseits das Streben der optischen Antipoden, den durch ihre Vereinigung bedingten Gleichgewichtszustand herbeizuführen, mit der Temperatur wächst. Die optische Aktivität ist höchstwahrscheinlich als Restaktivität eines stärker aktiven Ausgangsmaterials zu betrachten, und von den in Frage kommenden tierischen und pflanzlichen Stoffen verdient das Cholesterin bzw. das Phytosterin in erster Linie Berücksichtigung als Urstoff der Aktivität. Die hochaktiven Fraktionen zahlreicher Erdölsorten zeigen die gleichen Siedekurven wie die hochaktiven Fraktionen des durch Erwärmen in rechtsdrehende Produkte umgewandelten, ursprünglich bekanntlich linksdrehenden Cholesterins. Die Hypothese, daß der Träger der optischen Aktivität des Erdöls ein Umwandlungsprodukt des Cholesterins sei, hat MARCUSSON aufgestellt; ENGLER und seine Schüler haben sie näher begründet.

7. Kapillarität. Als Kapillaritätskonstante bezeichnet man das Flüssigkeitsgewicht, das von der Längeneinheit der Berührungslinie mit einer vollkommen benetzten Wand innerhalb sehr enger Röhren (Kapillar- oder Haarröhrchen) getragen wird. Wissenschaftliche und technische Bedeutung gewinnt die Kapillarität für die Verwendung des Lampendochtes, für die Wanderung des Erdöls durch poröse Medien, also bei der Aufsaugung durch Sandstein u. s. w. in der Natur, sowie für die Filtration durch entfärbende pulverförmige Substanzen (Bleichmittel), wiewohl im letzten Fall Adsorptionsvorgänge die ausschlaggebende Rolle spielen.

CR. PREDESCU (Bull. Soc. chim. Romania **6**, 188 [1919/20]; *Chem. Abstracts* **15**, [13] 2176) untersuchte die Kapillaritätskonstante von rumänischem Petroleum. Die Viscosität steigt rascher als seine Kapillarität; die Kapillarität ist umgekehrt proportional der Viscosität, weswegen auch leichtere Fraktionen rascher durch poröse Schichten steigen (vgl. auch HOLDE, *Chem.-Ztg.* **1922**, 3).

Sehr eingehend hat man sich im Laufe des letzten Jahrzehntes mit der das Verhalten der Flüssigkeiten in Kapillaren bedingenden Oberflächenspannung beschäftigt, die für das Gesamtgebiet der Verarbeitung und Verwendung des Erdöles und der Erdölprodukte von großer Bedeutung ist und besonders bei der Beurteilung der Schmierleistung der Schmieröle in Betracht gezogen werden muß. Nach C. K. FRANCIS und H. T. BENNETT (*Ind. engin. Chem.* **15**, 626 [1922]) steigt die Oberflächentension mit steigendem *spez. Gew.*; mit steigender Temperatur sinkt sie. Die Wichtigkeit der Oberflächentension für die Erdölprodukte erörtert L. GURWITSCH (*Petroleum* **1922**, 1269).

8. Adsorption. Durch die von porösen Medien ausgeübte, auf Flächenanziehung beruhende Adsorption wird die Konzentration bzw. die chemische Zusammensetzung der mit den Medien in Berührung kommenden Lösungen verändert; man spricht daher auch von einer selektiven Adsorption, durch deren Wirkung z. B. gewisse Erdölanteile in den porösen Medien festgehalten werden, während andere sie fast ungehindert passieren. Man unterscheidet im praktischen Betriebe 2 Anwendungsarten der Adsorptionsmittel, Mischungs- und Filtrationsmethode.

Bei ersterer stellt sich nach einer gewissen Zeit das vom Verhältnis der Volumkonzentration eines gelösten Körpers zur Oberflächenkonzentration des adsorbierenden Mediums abhängige Adsorptionsgleichgewicht ein, so daß man die Adsorptionsgesetze ohne weiteres auf diesen Vorgang an-

wenden kann. Beim Filtrationsverfahren kommt dagegen nicht das nämliche Adsorptionsgleichgewicht für die ganze Masse in Frage, sondern eine große Anzahl verschiedener Gleichgewichte, da die Flüssigkeit oder das Gas nacheinander mit immer neuen Schichten des adsorbierenden Mediums in Berührung kommen, ihre Zusammensetzung sich also fortlaufend ändert. Mit der Anzahl der in einer Flüssigkeit befindlichen Stoffe ungleicher Adsorbierbarkeit gestaltet sich der Adsorptionsvorgang immer verwickelter. So wird z. B. bei einem Gemisch von drei solchen Stoffen zunächst der am leichtesten adsorbierbare Anteil im Filter zurückgehalten; dieser verdrängt wieder den in den nächstfolgenden Schichten des Adsorptionsmittels festgehaltenen weniger leicht adsorbierbaren Anteil und so fort. Diesem Vorgang gemäß wird bei der Filtration des Erdöls durch poröses Filtermaterial anfangs das spezifisch leichteste, dann das spezifisch schwerste und schließlich unverändertes Erdöl aus dem Filter austreten können. Eine Fraktionierung des Erdöls durch Capillaritätswirkung – die leichter beweglichen Anteile sollten in den feinen Capillaren den schwerer beweglichen voraneilen – ist nach UBBELOHDES Darlegung ausgeschlossen; die Vorwärtsbewegung der Flüssigkeit in Capillaren ist eine Wirkung der Oberflächenspannung, die Konzentrationsänderung eine Wirkung der Flächenanziehung. Bei der Behandlung der Erdölprodukte mit den vorwiegend in Gebrauch stehenden mineralischen Entfärbungsmitteln (Fullererde, Floridaerde u. s. w.) findet eine auswählende Adsorption statt; in erster Linie werden wasserstoffarme und sauerstoff- oder schwefelreiche Verbindungen zurückgehalten, großmolekulare Kohlenwasserstoffe leichter als kleinmolekulare, Glieder der einen homologen Reihe mehr als die der anderen. Die Klarlegung dieser Verhältnisse begegnet großen Schwierigkeiten (vgl. ENGLER und E. ALBRECHT, *Ztschr. angew. Chem.* **1901**, 889; UBBELOHDE, *Petroleum* **4**, 1395; HERR, *Petroleum* **4**, 1284; PYHÄLÄ, *Petroleum* **5**, 1523; ENGLER und R. ALBRECHT, Dissertation, Karlsruhe 1907).

9. Spezifische Wärme. Die Berechnung der spezifischen Wärme (d. h. der zur Erwärmung der Gewichtseinheit eines Körpers um 1° erforderlichen Wärmemenge) aus der Elementarzusammensetzung hat sich bei ihrer Anwendung auf Erdöle und Erdöldestillate als sehr unsicher erwiesen. Im allgemeinen findet eine Zunahme der spezifischen Wärme bei abnehmendem *spez. Gew.* statt; doch zeigen sich in dieser Hinsicht bei den Destillaten vielfach Unregelmäßigkeiten, die zum Teil wohl durch die Gegenwart fester Stoffe, z. B. Paraffin, verursacht werden, da ja beim Übergang eines festen Körpers in den flüssigen Zustand Wärme (Schmelzwärme) verbraucht wird. Die spezifische Wärme liegt bei den Erdölen gewöhnlich innerhalb der Grenzen 0,4 und 0,5, bei den Erdöldestillaten innerhalb 0,45 bei 100° und 0,57 bei 400°. Bei niedrigen Temperaturen ändern sich die spezifischen Wärmen bedeutend. Paraffin von 0,47 spezifischer Wärme bei 0° zeigte 0,28 bei – 100°. Die in der Literatur sich findenden Angaben (vgl. auch *Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 2522; **1927**, II, 1523) sind ungenügend. Da der Brennmaterialverbrauch und die Menge und Temperatur des benötigten Kühlwassers im Zusammenhange mit der spezifischen Wärme stehen, sind richtige Zahlen wichtig; ohne solche werden besonders die Destillationsapparate unrichtig dimensioniert.

Nach F. W. BUSHONG und L. L. KNIGHT (*Ind. engin. Chem.* **12**, 1197 [1920]) ist die spezifische Wärme eine lineare Funktion der Temperatur. Die Verfasser bringen großes Zahlenmaterial. KARAWAJEFF (Neftj. Djelo 1913 [16]; *Petroleum* **9**, 550 [1914]) gibt Berechnungsmethoden an. Bei 400° kann die spezifische Wärme bis auf 0,711 ansteigen. Auch A. R. FORTSCH und W. G. WHITMAN (*Ind. engin. Chem.* [1926] **18**, 795) haben eine Formel (für praktische Zwecke) aufgestellt. Bei typischen Schmierölen zeigt sich nach E. H. LESLIE und J. C. GENIESSE (*Ind. engin. Chem* **16**, 582 [1924]) eine Steigerung der spezifischen Wärme um 35 – 40% innerhalb 38 – 143° (0,384 – 0,437 bei 38° gegen 0,545 – 0,580 bei 143°). SCHELLER und GHEORGHIN (*Petroleum* **1913**, 533) haben die spezifischen Wärmen rumänischer, E. H. ZEITFUCHS (*Ind. engin. Chem.* 18 (1) 79 [1926]) jene californischer Öle untersucht (bei 0° 0,750, bei 25° 0,564, bei 200° 0,641 u. s. w.).

In der Paraffinerzeugung spielt auch die Schmelzwärme eine Rolle (39 – 44 *Cal.*).

10. Vorgänge bei der Destillation. Da es sich bei allen Erdöldestillationen um die Destillation völlig miteinander mischbarer Körper, aber von verschiedenem Siedepunkt und Dampfdruck handelt, destillieren bei allmählichem Erhitzen erst jene Anteile über, welche bei der entsprechenden Temperatur den größten Dampfdruck bzw. den niedrigsten Siedepunkt haben. Dieser Prozeß vollzieht sich jedoch nicht scharf, sondern stets reißen die verdampften Anteile schwerere bzw. höher siedende in mehr oder minder großem Ausmaße mit; das hängt von der Apparatur, der Intensität der Wärmezufuhr, der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit u. s. w. ab. Außerdem tritt auch ein rein mechanisches Mitreißen von Flüssigkeit in Nebelform ein. Man erhält daher bei primitiver erster „Fraktionierung" – wenn man in bestimmten Siedeintervallen Destillatanteile abfängt – keine scharfen, d. h.

innerhalb enger Siedegrenzen destillierenden Fraktionen, sondern eine jede solche Fraktion zeigt einen Vorlauf und einen Nachlauf. Da in der Praxis die Ausmerzung dieses Fehlers wiederholt nötig ist, muß man entweder die Fraktion durch neuerliche Destillation weiter einengen (Redestillation, Rektifikation), oder man trachtet, das jeweilige, eine bestimmte rohe Fraktion, z. B. „Leuchtölfraktion", bildende Dampfgemisch gleich im Zuge der primären (Rohöl-) Destillation zu rektifizieren, indem man die eigentlichen Destillationsapparate mit den Fraktionier- bzw. Rektifizierapparaten (sog. Kolonnen, Fraktioniersäulen, Fraktioniertürmen) zusammenkuppelt. Man macht hierbei von den Erfahrungen Gebrauch, die man in der Alkoholindustrie gemacht hat. Durch unzählige Redestillationen könnte man zu praktisch einheitlichen Körpern kommen. Die Erdölpraxis geht aber vorerst nicht darauf hinaus, sondern begnügt sich mit der Gewinnung bestimmter Fraktionen, die, ohne eine einheitlich-chemische Zusammensetzung zu besitzen, gewisse Eigenschaften haben, außer dort, wo chemisch reine isolierte Kohlenwasserstoffindividuen auch auf chemischem Wege weiterbehandelt bzw. in neue chemische Verbindungen, z. B. Chloride, umgewandelt werden sollen.

Da die Kohlenwasserstoffe von hohem *Mol.-Gew.* und komplexer Beschaffenheit zu Zersetzungen bei Wärmezufuhr neigen, was praktisch zur Bildung der beiden heterogenen Spaltungsprodukte Gas und Koks führt, ist man bemüht, sofern man nicht direkt auf eine Zersetzungs- (Crack-) Destillation hinarbeitet, schonend zu destillieren und erzielt dies bei leichteren Destillaten durch Zufuhr von (vorzugsweise überhitztem) Wasserdampf, bei schwereren durch Destillation unter niederem Druck bzw. Vakuum (fast ausnahmslos unter gleichzeitiger Zufuhr von Wasserdampf). Beides: Wasserdampfzufuhr und Minderdruck bzw. Vakuum, setzen die Siedetemperatur herab; eine schärfere Trennung der Kohlenwasserstoffe findet jedoch dadurch nicht statt.

Die Gasverluste, die bei Berührung unkondensierter Gase mit zu destillierenden Flüssigkeiten zu Beginn jeder Destillation oder auch bei der Destillation im Gasstrom entstehen – sie sind abhängig von der Höhe des Dampfdruckes der zu destillierenden Flüssigkeit (*Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 137, 280) –, lassen sich kaum vermeiden, da auch das Hindurchleiten des Luft-Dampf-Gemisches durch ein Adsorptionsmittel nur geringen Erfolg hat (vgl. auch *Ztschr. angew. Chem.* **1921**, 336; Chem. Techn. Übers. **1922**, 340).

11. Verdampfungswärme. Als latente Verdampfungswärme bezeichnet man die zur Überführung der Gewichtseinheit Flüssigkeit in Dampf von gleicher Temperatur erforderliche Wärmemenge, als totale die gesamte Wärmemenge, die zur Überführung der Gewichtseinheit Flüssigkeit von 0° in Dampf von der Siedetemperatur der betreffenden Flüssigkeit aufgewendet werden muß. Im Laboratorium der Naphtha-Produktions-Gesellschaft Gebr. Nobel, Baku, sind die folgenden Daten für die latente Verdampfungswärme einiger Erdölfraktionen ermittelt worden:

Fraktion	1	2	3	4	5	6
Spez. Gew.	0,6400	0,9682	0,7428	0,7615	0,7968	0,8129
Mittlere Siedetemperatur (Grad)	40,0	72,8	92,2	100,7	155,7	175,5
Latente Verdampfungswärme (*Cal.* pro 1 *kg*)	80,6	75,0	68,3	66,6	53,6	51,6

Man vergleiche ferner die Angaben W. Ogrodzinskis und St. v. Pilats, *Petroleum* **8**, 1181, und E. Graefes, *Petroleum* **5**, 569.

E. H. Leslie u. a. (*Ind. engin. Chem.* **18**, 45 [1926]) haben die latente Verdampfungswärme von Destillaten aus paraffinhaltigem Rohöl bestimmt. Für n-Heptan gibt J. H. Mathews (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **48**, 562 [1926]) die latente Verdampfungswärme mit 76,35 an (für Toluol 86,5, Benzol 94,35).

Zeitfuchs (*Erdöl u. Teer* **1926**, 222, 236) hat für die Verdampfungswärme von Erdöldestillaten folgende Daten ermittelt:

Spez. Gew. 15°C	Mittleres *Mol.-Gew.*	Mittlerer *Kp* °C	Verdampfungswärme
0,666	79	52	84
0,763	114	136	74
0,783	128	156	69
0,812	151	202	65
0,888	216	286	53

Die Kenntnis der latenten Verdampfungswärmen hat für die Praxis dieselbe Wichtigkeit wie jene der spezifischen Wärmen. Sie spielen auch im Crackbetrieb eine Rolle.

12. Verbrennungswärme. In den gewöhnlichen Feuerungsanlagen werden die Verbrennungsgase nicht so weit abgekühlt, daß sich der Wasserdampf kondensieren kann, so daß also dessen Kondensationswärme nicht nutzbar wird. Man benutzt daher für Berechnungen dieser Art den „unteren Heizwert", der durch Verminderung des oberen um die Verdampfungswärme des Verbrennungswassers erhalten wird (vgl. Brennstoffe, Bd. **II**, 647). Die Grenzen für den oberen Heizwert der Erdöle liegen zwischen 9500 und 11 500, bei den Erdöldestillaten zwischen 10 500 und 11 500, beim Paraffin zwischen 11 000 und 11 100. Auf den Zusammenhang zwischen Konstitution und Verbrennungswärme weist F. Kirchhoff hin (*Chem.-Ztg.* **1924**, 113).

13. Entzündungs- und Explosionsfähigkeit. Die explosive Verbrennung eines Gasgemisches tritt nur dann ein, wenn das Mischungsverhältnis zwischen brennbaren Bestandteilen und Sauerstoff oder Luft innerhalb bestimmter, von der chemischen Beschaffenheit der Gase und anderen Bedingungen abhängiger Grenzen, der Explosionsgrenzen des betreffenden Stoffes, liegt, u. zw. bezeichnet man als untere und obere Explosionsgrenze den zum Eintritt einer Explosion erforderlichen niedrigsten und den eine solche noch ermöglichenden höchsten prozentischen Anteil des brennbaren Stoffes im explosiblen Gemisch. Für ein bis 195° siedendes Motorbenzin z. B. betragen diese Grenzen 2,4 und 4,9 *Vol.-%*, sind also sehr eng, und bei den anderen Erdöldestillaten liegen sie wohl noch etwas enger zusammen.

Man begegnet, oft auch in technischen Kreisen, irrigen Anschauungen in bezug auf Explosionsfähigkeit von Benzin und Petroleum. Beide, als solche in flüssigem Zustande, explodieren nicht, sondern fangen leicht Feuer, sind „leicht zündlich"; dagegen können ihre Dämpfe explodieren, wenn ein ganz bestimmtes, ziemlich eng begrenztes Mischungsverhältnis mit Luft entsteht. Wird hierbei hinreichend Verbrennungswärme frei, um die Flüssigkeit genügend hoch zu erhitzen, so brennt sie.

Das U.-S. B. of Mines Bull. 279 gibt an:

	Explosionsgrenzen untere	obere
für Leichtbenzin	1,1	–
„ Benzin	1,4	6,–
„ Erdgas	4,8	13,5
„ Leuchtgas	5,3	31,0

M. J. Burgess und R. V. Wheeler (*Journ. chem. Soc. London* **99**, 2013) geben als untere Entflammungsgrenze an für Aethan 3–3,2, Propan 2,15–2,3, Pentan 1,35–1,4. Siehe auch Teclu (*Chem.-Ztg. Repert.* **1907**, 213).

Die Ermittlung dieser Grenzen ist sehr umständlich. Man hat daher für die Zwecke der Praxis besondere Apparate, sog. Flammpunktprüfer, konstruiert, die, wie z. B. der Abel-Pensky-Apparat, annähernd die Temperatur angeben, bei der die betreffende Flüssigkeit so viel Dampf entwickelt, daß seine untere Explosionsgrenze eben überschritten ist. Der so gefundene konventionelle Flammpunkt ist keine physikalische Konstante, sondern eine von den Abmessungen des betreffenden Apparates abhängige Größe. Neuerdings hat man in vielen Ländern den Abel-Penskyschen (Abel-P.) Flammpunktprüfer als Normalapparat eingeführt, während in England und einigen seiner Kolonien der alte Original-Abel-Apparat, in Indien und Australien der Kolonial-Abel-Pensky-Apparat, in Frankreich und Belgien der Granier-Apparat, in den Vereinigten Staaten der Tagliabue- und der

SAYBOLT-Tester, in Holland der PARISH-Apparat, in Schweden ein dänischer Flammpunktprüfer in Gebrauch stehen.

Unter Flammpunkt versteht man den niedrigsten Wärmegrad, bei dem unter bestimmten, konventionell festgesetzten Bedingungen eine Verbrennung des Öldampfes unter Flammenbildung stattfindet, wenn der Oberfläche des Öles eine Zündquelle (Flämmchen oder elektrischer Funke) genähert wird. Als Brennpunkt bezeichnet man den niedrigsten Wärmegrad, bei dem die Flamme, die bei Annäherung der Zündflamme an die Oberfläche entsteht, nach Entfernung der Zündflamme nicht wieder erlischt, sondern weiterbrennt. Unter Zündpunkt versteht man nach H. HOLM (*Ztschr. angew. Chem.* **1913**, I, 273) den niedrigsten Temperaturgrad, bei dem Selbstentzündung des Öles in Luft bei Atmosphärendruck eintritt; natürlich spielen auch hier die Versuchsbedingungen eine wesentliche Rolle.

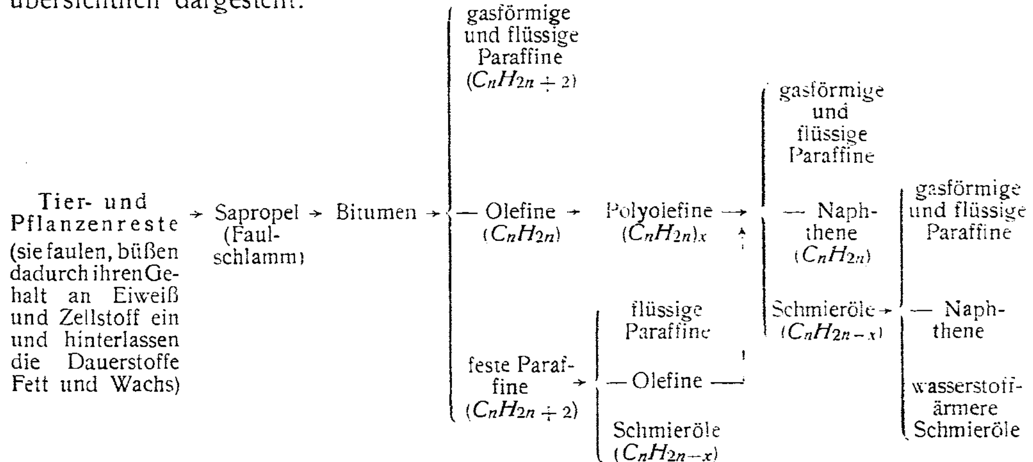
Es ist eigenartig, daß in der Erdöluntersuchung das Mikroskop noch nicht die ihm gebührende Rolle spielt, obwohl zahlreiche Autoren auf dessen Verwendbarkeit hinwiesen; vgl. J. SCOTT, Petroleum World **18**, 20 [1921].

Auf die elektrische Leitfähigkeit, die bei Transformatoren mit Schalterölen eine Rolle spielt, wird unter „Untersuchung" näher eingegangen.

Chemische Eigenschaften. 1. Chemische Charakterisierung.

Man betrachtet das Erdöl, wie eingangs erwähnt, als eine besondere Gruppe der als Bitumen bezeichneten Familie der in zahlreichen Abarten aufgefundenen „fossilen Organoide".

In dem nachstehenden, von C. ENGLER (*B.* **43**, 406 [1910]; Fortschritte d. naturw. Forschung **1**, 269 [1910]) aufgestellten und experimentell begründeten Schema sind die genetischen Beziehungen der verschiedenen im Erdöl enthaltenen Kohlenwasserstoffgruppen zueinander und zu den Substanzen, aus denen sie sich gebildet haben, übersichtlich dargestellt:



Die an Paraffinkohlenwasserstoffen reichen Erdölsorten, als deren hervorstechendster Typus das pennsylvanische Öl gilt, sind nach diesem Stammbaum als das ursprünglichere Produkt anzusehen; die an Naphthenen reichen Erdölsorten, wie z. B. die des kaukasischen Distriktes (Bakugebiet), sind erst in einer späteren Periode der Umbildung aus den Polyolefinen entstanden. Man findet natürlich zahlreiche Misch- oder Übergangstypen, wie z. B. die galizischen und rumänischen Erdölsorten, die neben Paraffinen auch reich an Naphthenen sind. Auch gibt es mancherlei Sondertypen, wie die an aromatischen Kohlenwasserstoffen und Terpenen relativ reichen ostindischen und californischen Erdölsorten.

J. E. HACKFORD (Oil Engineerg, Finance **1924**, 405) bezeichnet es als irrig, daß alles, was als „rohes Petroleumöl" bezeichnet wird, auch wirklich Öl ist. Ein Teil sei Öl, ein anderer Nicht-Öl. Es handelt sich um Lösungen öliger Kohlenwasserstoffe oder ihrer Derivate in Kohlenwasserstoffen nichtöligen Charakters. Die Einteilung der natürlichen Kohlenwasserstoffe erfolgt auf Grund des Verhaltens gegen Lösungsmittel (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurgy Engin. **65**, 217 [1921]; *Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 2202).

2. Chemische Zusammensetzung.

Die Elementaranalyse sagt über die sonstige Beschaffenheit des Erdöls nur wenig aus. Durchschnittlich findet man 80,4—87% *C*, 9,6—13,8% *H*, 0,01—3% *O*, 0,01—1% *S* und *N*. Man hat auch zahlreiche andere Elemente im Erdöl nachgewiesen, doch handelt es sich dabei wohl um Bestandteile des als Fremdkörper aufzufassenden Erdölschlamms (*C*, *J*, *S*, *P*, *As*, *Si*, *K*, *Na*, *Ca*, *Mg*, und *Fe*, *Al*, *Mn*, *Cu*, *Ag*, *Au*, *Ni*).

Über die im Erdöl aufgefundenen Kohlenwasserstoffgruppen mögen folgende Angaben orientieren: *a)* Paraffine (C_nH_{2n+2}): Isoliert sind zahlreiche Glieder der Formeln CH_4 bis $C_{12}H_{26}$; dann klafft eine große Lücke, und es folgen als Komponenten des Handelsparaffins die festen Alkane $C_{24}H_{50}$, $C_{31}H_{64}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{34}H_{70}$ und $C_{35}H_{72}$. Aus hochschmelzendem Braunkohlenparaffin hat KRAFFT (*B.* **40**, 4779 [1907]) die 18 Alkane $C_{19}H_{40}$ bis $C_{36}H_{74}$ isoliert.

b) Olefine (C_nH_{2n}) finden sich in viel geringerer Menge und weniger häufig in Erdölen als die Paraffine und Naphthene. Die durch Zersetzungs- (Crack-) Destillation erhaltenen Erdöldestillate sind dagegen reich an Olefinen. WARREN und STORER sowie MABERY und QUAYLE (*Chem. News* **94**, 2446) haben die Glieder C_6H_{12} bis $C_{13}H_{26}$ aus Erdöl isoliert.

c) Naphthene (Polymethylene, Cycloparaffine) (C_nH_{2n}): Im Erdöl kommen ein mit dem Hexahydrobenzol (Hexamethylen, Cyclohexan) identischer Kohlenwasserstoff sowie dessen Homologe vor, ferner außer diesen, einen 6-Ring enthaltenden Kohlenwasserstoffen auch solche, u. zw. in großen Mengen, die einen 5-Ring enthalten; ja auch einen 7-Ring hat man nachweisen können (vgl. O. ASCHAN, Chemie der alicyclischen Verbindungen. 1905, 99—109 und 506—511; R. A. WISCHIN, Die Naphthene und ihre Stellung zu anderen hydrierten cyclischen Kohlenwasserstoffen, Braunschweig, ENGLER-HÖFER, I, 1. Abt., 276; *Chem.-Ztg.* **1899**, 916; **1902**, 334; **1904**, 814; **1905**, 1126).

Der 5-Ring des Pentamethylens ist der beständigste. Tri- und Tetramethylen werden leicht zu offenen Ketten aufgespalten, und Hexamethylen wandelt sich, wenn es erhitzt wird, in Methylpentamethylen um. Den durch Zusammentreten zweier oder mehrerer Ringe entstehenden polycyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffen oder Polynaphthenen kommen die allgemeinen Formeln C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4}, C_nH_{2n-6}, C_nH_{2n-8} zu, je nachdem 2, 3, 4 oder 5 Kerne vereinigt sind. Solche Kohlenwasserstoffe finden sich vermutlich in den hochsiedenden Fraktionen mancher Erdöle. Ferner hat man ungesättigte Polynaphthene, in denen Kernringe ungleicher Kohlenstoffatomzahl kombiniert sind, dargestellt und anscheinend auch im Erdöl aufgefunden und in ihnen die Träger der Viscosität vermutet. Bis jetzt hat man 16 Naphthene aus dem Erdöl isoliert, ferner zahlreiche gesättigte, ebenfalls die Formel C_nH_{2n} besitzende, die nicht als Naphthene angesprochen werden können, über deren Konstitution aber noch völliges Dunkel herrscht. Wahrscheinlich haben sich die Naphthene durch Umwandlung von Olefinen gebildet, eine Möglichkeit, der O. ASCHAN (*A.* **324**, 1 [1902]) sowie ENGLER und ROUTALA (*B.* **42**, 4610 [1909]; **43**, 388 [1910]) durch die Ergebnisse ihrer Untersuchungen über die Umwandlung des Amylens unter der katalytischen Einwirkung von Aluminiumchlorid eine kräftige Stütze verliehen haben. Diese von ENGLER als „künstliche Schmieröle“ bezeichneten Kohlenwasserstoffe liefern unter der Einwirkung höherer Wärmegrade neben anderen Produkten große Mengen Naphthene. Analoge Ergebnisse erhielten ENGLER und HALMAI bei der Destillation eines russischen Zylinderöls. Die untersten Fraktionen bestanden fast nur aus Paraffinkohlenwasserstoffen; erst in der vierten ließen sich geringe Mengen Naphthene nachweisen; die fünfte enthielt neben viel Hexan auch schon merkliche Mengen Naphthen, vermutlich Methylcyclobutan. Mit steigendem Siedepunkt verschob sich dann das Verhältnis zugunsten der Naphthene; von der 21. Fraktion an überwogen sie, und die höchstsiedenden Fraktionen bestanden fast ausschließlich aus ihnen (*B.* **43**, 397 [1910]).

d) Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-2}: Man hat bis jetzt nur einzelne Glieder der Acetylenreihe und Cycloolefine, zu denen die Naphthene (Cyclohexene) gehören, sowie bicyclische Paraffine als Erdölbestandteile nachgewiesen bzw. nachzuweisen geglaubt. Auch eine ganze Reihe gesättigter Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-2}, deren Konstitution sich noch nicht hat ermitteln lassen, sind anscheinend im Erdöl vorhanden. MARKOWNIKOFF und MABERY fassen sie als Dinaphthene (dicyclische Polymethylene), $C_nH_{2n-1}-C_nH_{2n-1}$, auf (vgl. *Ztschr. angew. Chem.* **1908**, 602; Trans. Amer. Chem. Soc. **1906**, 27).

e) Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-4}: Hierher gehören die aliphatischen Olefinacetylene und die Polyolefine, die man wohl als Terpene im weiteren Sinne bezeichnet, sowie die Cycloolefine, die Terpene im engeren Sinne. Erdöle, die weder mit Ozon, noch mit Formaldehyd (Formolitreaktion) reagieren, sind terpenfrei. Ferner sind hier noch zu erwähnen das als cyclisches Diolefin anzusehende Cyclopentadien und seine Verwandten, die bei den Polynaphthenen

erwähnten tricyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffe, sowie endlich als Bestandteil der hoch siedenden Erdölfraktionen Kohlenwasserstoffe, die drei ohne gemeinschaftliche Kohlenstoffglieder miteinander verbundene Kerne enthalten, wie z. B. Diphenylbenzol, $C_6H_{11}-C_6H_{10}-C_6H_{11}$. Das Verhalten der Terpene hinsichtlich ihrer leichten Polymerisation und Autoxydation macht das Verharzen des Erdöls und die Asphaltbildung verständlich.

f) Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-6}: Aliphatische Kohlenwasserstoffe dieser Formel hat man bisher im Erdöl nicht aufgefunden. Unter den cyclischen sind in erster Linie die sog. aromatischen zu nennen, die in fast allen Erdölsorten wenigstens in Spuren aufgefunden sind. Durch besonders hohen Gehalt daran zeichnen sich gewisse ostindische Erdölsorten, besonders das Borneo-Erdöl, aus; doch finden sich auch in vielen anderen Sorten, wie z. B. im galizischen und rumänischen, im Erdöl von Derbent (Rußland) und in Erdölsorten des Westens der Vereinigten Staaten, namhafte Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe.

g) Kohlenwasserstoffe der Formeln C_nH_{2n-8}, C_nH_{2n-10} u. s. w.: Von ihnen hat man zahlreiche Vertreter in hochsiedenden Erdölanteilen aufgefunden. Naphthalin, Anthracen, Phenanthren sind in zahlreichen Erdölsorten nachgewiesen, ferner werden genannt Viridin (Thallen), Pyren ($C_{16}H_{10}$), Chrysen ($C_{18}H_{12}$), Reten ($C_{18}H_{18}$), Picen ($C_{22}H_{14}$), Carbopetrocen ($C_{24}H_8$), Cracken ($C_{24}H_{18}$) u. s. w.

Eine Übersicht über die wichtigsten Kohlenwasserstoffe der Methanreihe gibt die nachfolgende Tabelle:

Paraffinkohlenwasserstoffe	*Siedep.* °	*Schmelzp.* °	*spez. Gew.* flüssig
Methan, CH_4	-162	-186	0·415 bei -164^0
Äthan, $(CH_3 \cdot CH_3)$	-84	-172	0·446 „ 0^0
Propan, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	-38	—	0·536 „ 0^0
Normalbutan, $CH_3(CH_2)_2CH_3$	$+1$	.	0·600 „ 0^0
Normalpentan, $CH_3(CH_2)_3CH_3$	$+38$	.	0·6203 „ $+17^0$
Normalhexan, $CH_3(CH_2)_4CH_3$	$+71$	.	0·663 „ $+17^0$
Heptan, C_7H_{16}	98·4	.	0·7006 „ 0^0
Octan, C_8H_{18}	125.5	.	0·7188 „ 0^0
Nonan, C_9H_{20}	149·5	-51	0·7330 „ 0^0
Decan, $C_{10}H_{22}$	173	-32	0·7456 „ 0^0
Eikosan, $C_{20}H_{42}$	205/15 *mm*	$+36·7$	0·7779 beim *Schmelzp.*

Vaselin etwa Hexadecan, $C_{16}H_{34}$, + Eikosan.

Paraffin etwa Pentakosan, $C_{15}H_{32}$, + Tetrakosan, $C_{24}H_{50}$.

Äthylenkohlenwasserstoffe (Olefine): Äthylen, $CH_2=CH_2$, $-102·7$ 757 *Kp*, -169 *Schmelzp.*: 0·6095 flüssig. Propylen, $CH_3 \cdot CH=CH_2$, $-48·2$/744 *Hp*.

Acetylenkohlenwasserstoffe: Acetylen, $CH \equiv CH$, Gas. Allylen, $CH \equiv C \cdot CH_3$, Gas.

CHARITSCHKOFF (*Ch. Rev. Fett- & Harz-Ind.* **1903**, 251, 281) hat die allerdings nur in beschränktem Maße gültige Regel aufgestellt, daß in einem nach dem Abtreiben von Benzin- und Leuchtölanteilen mit Schwefelsäure raffinierten Erdöl der Gehalt an „Schmieröl" direkt proportional ist dem Gehalt an Kohlenwasserstoffen, die in einem Gemisch von gleichen Raumteilen Amyl- und Äthylalkohol unlöslich sind. KRÄMER und SPILKER (*B.* **33**, 2265 [1900]) sind auf Grund ihrer Versuche zu der Anschauung gelangt, daß die russischen, als Bakunin bezeichneten Schmieröle nicht aus Polyolefinen, sondern aus Kohlenwasserstoffen vom Typus des Dihydroterpens, $C_{10}H_{18}$, bestehen und durch Ringschluß zweier oder mehrerer Molekeln der Methen- und Methinreihe entstanden sind. MABERY und MATHEWS (*Journ. Amer. chem. Soc.* **30**, 992 [1908]) vertreten die Ansicht, daß in den amerikanischen Schmierölen vorwiegend die höheren Glieder der Reihen C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} vertreten sind; innerhalb homologer Reihen steigt die Viscosität mit dem Molekulargewicht; bei gleichem Siedepunkt sind die wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe viscoser als die wasserstoffreicheren. CHARITSCHKOFF (*Chem.-Ztg.* **1904**, 86) behauptet, mittels kalter Fraktionierung Dipentamethylene und Hexahydrodiphenylene in Schmierölen aus Grosny-Erdöl nachgewiesen zu haben. NASTJUKOFF (*Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **36**, 881 [1904]; *Chem. Ztrlbl.* **1904**, II, 1042) hat mit Hilfe der von ihm geschaffenen Methode der Formolitdarstellung (Behandlung mit Schwefelsäure und Formaldehyd) Ergebnisse erzielt, die es wahrscheinlich machen, daß die amerikanischen und russischen Schmieröle Mischungen sind von ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen (Naphthylenen, Terpenen, Benzolhomologen), gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen (Naphthenen und Polynaphthenen) und Paraffinen. Neuerdings wird aber die Zuverlässigkeit der Formolitreaktion angezweifelt. Je dünnflüssiger ein Schmieröl, umso geringer ist sein Gehalt an cyclischen Kohlenwasserstoffen. Ob die ungesättigten Kohlenwasserstoffe die Hauptträger der viscosen Beschaffenheit der Schmieröle sind – eine von NASTJUKOFF und HERR (vgl. *Chem.-Ztg.* **1911**, 729, 942) verfochtene Ansicht – oder ob die großmolekularen gesättigten, cyclischen (Naphthene und Polynaphthene) in erster Linie als solche anzusprechen sind, wie CHARITSCHKOFF und MARCUSSON meinen, diese Frage harrt noch der einwandfreien Beantwortung. Die niedrigsiedenden Anteile des Erdöls enthalten vorwiegend Paraffine, Naphthene und ev. aromatische Kohlenwasserstoffe, die hochsiedenden Polynaphthene, aliphatische und cyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Übrigens muß man hier zwischen den **Rückstandsschmierölen** und den an Alkanen, Naphthenen und Olefinen verhältnismäßig reichen **Destillatschmierölen** scharf unterscheiden.

Der chemische Aufbau der hochsiedenden Mineralöle ist besonders von MARCUSSON (*Chem.-Ztg.* **1911**, 729; *Mitt. Materialprüf. Amt Berlin-Dahlem* **31**, 301 [1913]; *Ztschr. angew. Chem.* **1914**, R. 517), gemeinsam mit VIELITZ (*Chem.-Ztg.* **1913**, 550; *Mitt. Materialprüf. Amt Berlin-Dahlem* **1922** [6], 308; *Chem. Abstracts* **18**, 748 [1924]) erörtert worden. MABERY (*Journ. Amer. chem. Soc.* **49**,

1116) will durch Bromierungsversuche den Beweis des gesättigten Zustandes von Schmieröl-Kohlenwasserstoffen erbringen. Neuerdings hat, unter Bezugnahme auf „synthetische" Schmieröle, A. SPILKER die Frage erörtert (*Chem.-Ztg.* **1926**, 402). Eine restlose Klarstellung fehlt.

Naturvaselin, ein durch physikalische Raffination (Filtration durch Bleicherde) weitgehend gereinigter Erdölrückstand (Rückstandsschmieröl), unterscheidet sich von dem ungereinigten Rohmaterial durch einen geringeren Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und die Abwesenheit färbender Bestandteile. Nach GURWITSCH (*Petroleum* 8, 65) wird durch die Filtration auch die Viscosität erhöht, da die festen Kohlenwasserstoffe von der Bleicherde energischer absorbiert werden, als die flüssigen. MABERY (Proc. Amer. Phil. Soc. **42**, 44 [1903]; *Chem.-Ztg. Repert.* **1905**, 170) hat durch fraktionierte Fällung aus Vaselin großmolekulare feste Alkane, $C_{24}H_{50}$, $C_{31}H_{64}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{34}H_{70}$ und $C_{35}H_{72}$, isoliert und nachgewiesen, daß die Hauptmenge des Vaselins aus flüssigen Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n-2} besteht.

Sauerstoffhaltige Bestandteile des Erdöls sind die Naphthen- und Polynaphthensäuren, andere organische Säuren (Petrolsäuren) und deren Ester, Phenole, Aldehyde, endlich harz- und asphaltartige Stoffe. Man bezeichnet zweckmäßig als Petrolsäuren die Gesamtheit der im Erdöl vorhandenen Säuren, als Naphthensäuren die gesättigten Säuren der Formel $C_nH_{2n-1}CO_2H$ und als Kerosinsäuren jene, die durch Behandlung mit Oxydationsmitteln bei der Raffination entstehen. Die Naphthensäuren sind als Carbonsäuren der Naphthene zu betrachten; ob sie Derivate der Penta-, Hexa- oder anderer Polymethylene sind, darüber herrscht noch Unklarheit. Die gereinigten Naphthensäuren sind farblose ölige Flüssigkeiten von hohem *spez. Gew.* (bis 0,98), die sich bei Temperaturen bis 360° unzersetzt destillieren lassen; sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Schwefelsäure und durch Wasserzusatz wieder fällbar. Sie bilden flüssige Ester, schmierölartige Glyceride, flüssige Chloride, krystallinische Amide und in Wasser leicht lösliche Alkalisalze. Am geeignetsten zur Reindarstellung der einzelnen Naphthensäuren ist wohl die Trennung der Amide durch fraktionierende Krystallisation aus wässeriger Lösung. Von den Eigenschaften und der Konstitution der Polynaphthensäuren weiß man bis jetzt nur wenig (vgl. auch in Bezug auf Einzelheiten „Naphtensäuren").

In vielen Erdölsorten hat man auch Fett- und Wachssäuren in Form ihrer Ester sowie Phenole nachgewiesen. Nach HOLDE und EICKMANN (*Petroleum* 2, 1083 [1902]) läßt sich der Vorgang der unter Einschiebung von Sauerstoff und Schwefel in die Ölmolekel sowie unter Abspaltung von Kohlenstoff und Wasser erfolgenden Asphaltbildung phasenweise beobachten. ENGLER nimmt eine vorgängige Einwirkung des durch den Fäulnisprozeß organischer Materie aus Sulfiden reduzierten oder durch Schwefelbakterien produzierten Schwefels auf die Erdölkohlenwasserstoffe an und ferner eine Autoxydation durch den Luftsauerstoff unter gleichzeitiger Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Je nach der Menge des vorhandenen Schwefels, dem Mengenverhältnis zwischen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen und den mehr oder minder günstigen Vorbedingungen einer Autoxydation wechselt die physikalische Beschaffenheit der Bitumina vom dünnflüssigen Erdöl bis zum Pech (Maltha) und schließlich bis zum harten Asphalt.

Man hat zu unterscheiden zwischen 1. neutralen Erdölharzen, der ersten Übergangsstufe von den Kohlenwasserstoffen zum Asphalt; 2. Asphaltenen, die trotz ihrer hohen Jodzahl keine ungesättigten, sondern polycyclische Verbindungen mit Brückensauerstoff oder -schwefel sind; 3. Asphaltogensäuren, die beim Erhitzen auf 130° in Anhydride und dann in Asphaltene übergehen. Die letzteren bedingen die Härte, die Harze und Öle die Duktilität, die Mineralstoffe die Festigkeit und das matte Aussehen des Asphalts. Der aus Erdölrückstand erzeugte Kunstasphalt steht hinsichtlich seiner Zusammensetzung und Verwendbarkeit dem Naturasphalt am nächsten; die anderen Kunstasphaltsorten sind von minderer Güte.

Mit der Konstitution der Asphalte hat sich in letzter Zeit F. J. NELLENSTEYN eingehender befaßt (*Chem. Weekbl.* **21**, 42 [1924]); nach ihm enthält Asphalt unkolloiden Kohlenstoff, und die Nichtasphaltene sind Schutzkolloide.

Sehr viele Erdölsorten enthalten Schwefel, die spezifisch schwereren meistens mehr als die leichteren, die höher siedenden Anteile mehr als die niedriger siedenden. Nach den vorliegenden Analysen schwankt der Schwefelgehalt innerhalb

der Grenzen 0,03 und 4,70%. Abgesehen von dem aus manchen Erdölsorten als amorphe graue Substanz sich absetzenden freien Schwefel sind an Schwefelverbindungen im Erdöl aufgefunden worden: Schwefelwasserstoff, der sich auch bei der Erdöldestillation aus anderen Schwefelverbindungen bildet, Thiophen und seine Homologen und die von allen anderen bekannten organischen Schwefelverbindungen durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sich scharf unterscheidende Gruppe der Thiophane, $C_nH_{2n}S$. MABERY und W. O. QUAYLE (*Amer. Chim. Journ.* **35**, 404 [1906]) haben zahlreiche Glieder dieser Gruppe — vom Hexylthiophan, $C_6H_{12}S$, bis zum Octodecylthiophan, $C_{18}H_{36}S$ — in mehr oder minder reinem Zustande aus dem Erdöl erhalten. Ferner werden als im Erdöl vorkommende Schwefelverbindungen genannt Alkylsulfide, Mercaptane, Sulfosäuren, Schwefelsäureester (Ätherschwefelsäuren), Schwefelkohlenstoff; doch bedürfen diese Angaben zum Teil noch genauerer experimenteller Begründung (vgl. *Chem. Ztrlbl.* **1899**, II, 920; *Chem.-Ztg.* **1900**, II, 925; *Ztschr. angew. Chem.* **17**, 264 [1904]). E. H. THIERRY (*Journ. chem. Soc. London* **124**, 2756 [1925]; *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 2064) hat aus persischem Öl durch Schwefelsäure Schwefelverbindungen entfernt.

Der Stickstoffgehalt des Erdöls soll innerhalb der Grenzen 0,02 und 2,40% liegen; demnach würden die stickstoffreichsten (californischen) Erdölsorten 20% Pyridinbasen enthalten. Je mehr die Bitumina der Einwirkung der Luft ausgesetzt waren, umso geringer ist nach PECKHAMS Beobachtungen im allgemeinen ihr Stickstoffgehalt; Asphalt ist stickstoffärmer als Bergteer, dieser ärmer als Erdöl. MABERYS (*Journ. Soc. chem. Ind.* **19**, 504 [1909]) Angaben über die von ihm aus Erdöl isolierten Basen haben sich als nicht einwandfrei erwiesen. Von anderen Stickstoffverbindungen werden als Bestandteile des Erdöls Ammoniak und Ammoniumsalze, Trimethylamin, Sulfocyan, Chinoline genannt (*Chem.-Ztg.* **1903**, 711, 1156; **1922**, 953; *Chem. Ztrlbl.* **1920**, IV, 304). Nach J. R. BAILEY (Refiner [Houston, Texas] **1925**, IV, 46, 48, 50, 53, 54, 56; J. Inst. Petroleum Technologists, London **1925**, 168 A) sind californische und japanische Öle *N*-reich, pennsylvanische, russische und rumänische *N*-arm. Nach MABERY und WESON (vgl. Matières grasses, 15. Februar 1921) handelt es sich um alkylierte Chinoline und Isochinoline.

3. Methoden zur Trennung und Erkennung wesentlicher Bestandteile des Erdöls.

Die Frage, aus welchen Kohlenwasserstoffen sich die verschiedenen Erdöle zusammensetzen, hat durch Jahrzehnte rein wissenschaftliches Interesse gehabt. Bis in die jüngste Zeit hat diese Frage den Erdöltechniker eigentlich nur so weit interessiert, als es sich um die Entfernung sog. schädlicher Bestandteile gehandelt hatte. Es war also mehr ein Raffinationsproblem, wie weit man ökonomisch, also ohne den Verlust allzusehr zu steigern und ohne allzuviel Chemikalien aufzuwenden, mit der Entfernung dieser schädlichen Bestandteile praktisch gehen dürfe. Dabei spielten Konkurrenzrücksichten eine besondere Rolle. Wenn die Vereinigten Staaten aus einem hierzu besonders geeigneten Rohmaterial wasserhelles Kerosin mit relativ geringen Kosten herstellen konnten und dies ähnlich mit russischen Ölen der Fall war, so mußten beispielsweise galizische oder rumänische Öle mit einem außerordentlichen Aufwand an Chemikalien und Verlust, hauptsächlich aus Konkurrenzrücksichten, eben auch auf wasserhell raffiniert werden. Und noch ärger, weil hier der Verlust noch viel größer ist, waren die Verhältnisse bei den Schmierölen. Alle Hinweise von allerdings wenigen Fachleuten, daß hier ein Wegraffinieren wertvoller Bestandteile auf Kosten der Qualität, also ein Mißbrauch und Raubbau schlimmster Art vorliege, wurden mißachtet.

Erst die neuere Zeit hat einerseits gezeigt, welch ungeheure Werte im Laufe der Jahrzehnte auf diese Weise verlorengingen. Andererseits ergab z. B. das Studium der Antiklopfwirkung gewisser Benzine, daß die bisher als schädlich angesehenen Kohlenwasserstoffe gerade jene sind, die Antiklopfeigenschaften haben, und die Abscheidung der Olefine, insbesondere aus den Crack- und Destillationsgasen, zeigte, daß es sich hier um außerordentlich reaktionsfähige Körper handelt. Diese Erkenntnis führte dahin, die Trennung der Rohöle nach den hauptsächlichsten Kohlenwasserstoffgruppen: Paraffinkohlenwasserstoffe, Olefine, Naphthene, aromatische Kohlenwasserstoffe, als ein praktisch wichtiges Problem zu untersuchen. Nach Zerlegung des Ausgangsmaterials in die einzelnen Gruppen ist es leichter, aus diesen einzelnen Gruppen Individuen zu isolieren, die dann nach den üblichen Methoden der organischen Technik selbst Ausgangsmaterialen für andere chemische Produkte sind. Man hat sich daher in den letzten Jahren bemüht, die Trennungsmöglichkeit der Kohlenwasserstoffgruppen eingehender zu studieren.

Die bisherigen Methoden gipfelten in möglichst schonender Zerlegung der Kohlenwasserstoffe des Roherdöls in Fraktionen, also durch Destillation unter stark vermindertem Druck, um dann eventuell durch zahlreiche Redestillationen irgend eine Fraktion so einzuengen, daß sie konstanten oder nahezu konstanten *Kp* hatte. Ferner verwendete man als Trennungsmittel systematisches Schütteln mit *konz.* Schwefelsäure, um so die Paraffinkohlenwasserstoffe, Naphthene und Polynaphthene von den ungesättigten aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen zu trennen. Gewisse Anhaltspunkte gaben Bestimmungen der Brom- oder Jodzahl; es haben z. B. die Bromverbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe wesentlich höhere *Kp* als die der gesättigten. Ebenso verwendete man *konz.* Salpetersäure (*spez. Gew.* 1,5; bei – 10°); vgl. MARCUSSON (*Chem.-Ztg.* **1911**, 729).

Eine Reihe anderer Reagenzien, wie Aluminiumchlorid, Mercuriacetat, Ozon, schwefelige Säure, wurde in Vorschlag gebracht (vgl. auch TAUSZ, Dissertation, Karlsruhe 1911). Die aromatischen Kohlenwasserstoffe gehen bei Behandlung mit starker Salpetersäure in Nitroverbindungen über. Zur Trennung der Naphthen- von den Paraffinkohlenwasserstoffen wurde Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Druckrohr oder Oxydation mit starker Salpetersäure 1,4 (ASCHAN, Alicyclische Verbindungen, Braunschweig 1905, 260) vorgeschlagen, ferner Dehydrierung zu Benzolkohlenwasserstoffen, Lösung in rauchender Schwefelsäure, die aber auch die Paraffinkohlenwasserstoffe angreift. Herangezogen wurden ferner verschiedene Lösungs- und Fällungsmethoden unter Verwendung von Gemischen von Chloroform und Alkohol verschiedener Konzentration, von Amylalkohol als Lösungs- und Äthylalkohol als Fällungsmittel oder von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungs- und Alkohol als Fällungsmittel. Andere Methoden beziehen sich auf die Abscheidung der Schwefelverbindungen, z. B. mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung, oder der besonders in californischem und japanischem Öl eine Rolle spielenden Stickstoffverbindungen durch 10%ige wässerige Salzsäure, Neutralisieren des salzsauren Extraktes, Extraktion mit Äther und Fraktionierung. Die neueren Methoden zur Gruppentrennung sind vielfach als Differentialmethoden zu bezeichnen. Auf die zahlreichen diesbezüglichen Arbeiten kann hier im einzelnen nicht eingegangen werden.

Auf Grund der bis heute vorgeschlagenen, recht zahlreichen Trennungsmethoden sind bereits zahlreiche Rohöle untersucht worden. CHAVANNE und SIMON haben so persische, Sumatra- und Borneo-Öle untersucht (*Compt. rend. Acad. Sciences* **169**, 285; *Bull. Soc. chim. Belg.* **31** 331 [1922]). WAGNER (Oil & Gas Journ., 13. September 1923) untersuchte im Mid-Kontinent-Kerosin vorhandene Kohlenwasserstoffe, KOMATSU und KUSUMO (*Chem. Abstracts* **1924**, 1562) zeigen, daß japanisches Petroleum hauptsächlich aus Polymethylenen oder Naphthenen zusammengesetzt ist, und neuerdings haben DANAILA und STOENESCU (Rum. Chem. Ges. 8. Mai 1928) rumänische Rohöle eingehend untersucht und die verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen, die in den einzelnen Rohölen vorhanden sind, angegeben.

Aus den zahlreichen Arbeiten ist zu ersehen, daß man bis heute noch kein restlos befriedigendes Verfahren kennt, um die einzelnen Bestandteile abzuscheiden, welches ohne weiteres für den Großbetrieb geeignet wäre. Aber die Tatsache, daß von allen Seiten dieses Problem behandelt wird, läßt erkennen, daß die weitere Entwicklung der Erdölverarbeitung nach der Richtung der möglichst schonenden Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen verlaufen wird, so daß jede einzelne Gruppe das Ausgangsmaterial für eine besondere Weiterverarbeitung bildet. Die Technik der Destillation und Raffination wird dann wohl insofern eine Änderung erfahren, als viefach Destillation der Gruppenscheidung nachfolgen wird.

4. Das Verhalten des Erdöls gegen chemische Agenzien.

a) Sauerstoff. Licht und Luft beeinflussen oft bedeutend sowohl Farbe wie Zusammensetzung von Benzin, Petroleum, Schmierölen und Paraffin, besonders unter anderm in der Weise, daß die Löslichkeit gewisser Metalle, z. B. Blei, stark erhöht wird.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe reagieren mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst träge, bei höherer unter Abspaltung von Wasserstoff; doch kann die Reaktion auch so verlaufen, daß durch Abspaltung von Wasserstoff unter Polymerisierung Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Dieses wirkt dann seinerseits oxydierend, so daß ein inniger Zusammenhang zwischen Autoxydation und Polymerisierung besteht. Derartige Reaktionen spielen nach R. KISSLINGs Untersuchungen z. B. beim Schmiervorgang eine bedeutsame Rolle (*Chem.-Ztg.* **1906**, 932; **1907**, 238; **1908**, 938; **1909**, 521). Besonders eingehend hat sich auch CHARITSCHKOFF mit der Oxydation von Erdöldestillaten beschäftigt (*Petroleum* **2**, 480, 1032; **5**, 1081; **6**, 883; *Chem.-Ztg.* **1907**, 1054; **1909**, 136; *Chem.-Ztg. Repert.* **1907**, 569; **1909**, 161; **1911**, 535). Das Verhalten des Erdöls dem Ozon gegenüber haben MOLINARI und FENAROLI (*B.* **41**, 3704 [1908]) sowie ENGLER und BOBRZYNSKI (Dissertation, Karlsruhe 1910) studiert. In vielen Fällen kann man diese Reaktion zur Bestimmung der Zahl und Lage der Kohlenstoffdoppelbindungen verwerten, da meistens durch Anlagerung einer Ozonmolekel eine Doppelbindung gelöst wird. Zur Unterscheidung aliphatischer und hydroaromatischer Kerndoppelbindungen kann das verschiedene Verhalten der Ozonide gegen Lösungsmittel, wie Chlormethyl, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. s. w. dienen; die hydroaromatischen Ozonide scheiden sich als dicke Öle oder gelatinöse Massen ab, die aliphatischen Ozonide bleiben gelöst. Bei der Oxydation der Erdölkohlenwasserstoffe mittels Chromylchlorids hat F. SCHULZ keine wohlcharakterisierten Oxydationsprodukte erhalten können (*Petroleum* **6**, 189 [1910]). KOETSCHAU und FLEMING oxydierten gesättigte Kohlenwasserstoffe durch Ozon (*Ztschr. angew. Chem.* **37**, 42 [1924]), GRÜN und ULBRICH

oxydierten Paraffin mit Luftsauerstoff (*Ztschr. angew. Chem.* **36**, 135 [1921]). GRÄNACHER (*Helv. chim. Acta*) **3**, 721 [**1920**]) oxydierte Paraffin mit Stickstoffperoxyd und erhielt Essig-, Butter- und höhere Fettsäuren. BLAIR, WHEELER und LEDBURY (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1924**, T 287) erhielten durch Einwirkung von Ozon auf n-Hexan Formaldehyd, höhere Aldehyde, Säuren, Ester u. s. w.

Es hat sich jedenfalls gezeigt, daß die Oxydation insbesondere der festen Kohlenwasserstoffe (Paraffin) auch praktisch durchführbar ist. Fast ausnahmslos handelt es sich hierbei um Herstellung von minderwertigen Fettsäuren. Technische Bedeutung haben die Methoden z. Z. noch nicht.

b) Schwefel. Gegen Schwefel verhalten sich die Erdölkohlenwasserstoffe ähnlich wie gegen Luftsauerstoff (vgl. SPANIER, Dissertation, Karlsruhe 1910, S. 30; *Chem.-Ztg.* **1903**, 731; **1911**, 1098; Repert. **1908**, 258).

c) Halogene. Chlor liefert nicht nur Additions- sondern auch Substitutionsprodukte, während Brom und Jod nur addiert werden. Die Bestimmung der Brom- und Jodzahl kann im Verein mit anderen analytischen Methoden wertvolle Aufschlüsse über die Konstitution der Erdölkohlenwasserstoffe liefern; doch gehen die Ansichten über den analytischen Wert dieser Reaktionen noch sehr auseinander (*Chem. Ind.* **1905**, 26; *Ztschr. angew. Chem.* **1905**, 1584; *Petroleum* **2**, 101, 631, 638, 798). Die Chlorierungsprodukte gewinnen immer mehr technisches Interesse.

d) Schwefelsäure. Je nach der Konzentration der Schwefelsäure und der Höhe der Temperatur erhält man Sulfosäuren, Polymerisations-, Oxydations- oder — bei besonders energischer Einwirkung — Spaltungsprodukte der Kohlenwasserstoffe. Je höher die Temperatur, je konzentrierter die Säure, je größer die Kohlenwasserstoffmolekel, umso stärker ist im allgemeinen die Einwirkung.

Auch die Paraffine werden von *konz*, besonders von anhydridhaltiger Schwefelsäure angegriffen u. zw. die langkettigen und eine komplizierte Struktur besitzenden in stärkerem Maße als die kurzkettigen und normalen (vgl. TH. LEHMANN, Dissertation, Karlsruhe 1897; SENTKE, Diplomarbeit, Karlsruhe 1907; WORSTALL, *Chem. Ztrlbl.* **1898**, II, 1007; **1899**, I, 966; ISTRATI und MICHAILESCU, *Chem. Ztrlbl.* **1904**, II, 1447). Die Olefine bilden Alkylschwefelsäuren und Polymerisationsprodukte. Die Naphthene, die bei niederer Temperatur sehr widerstandsfähig sind, liefern bei Einwirkung erhöhter Temperatur aromatische Mono- und Disulfosäuren. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe geben wasserlösliche Sulfosäuren bei der Behandlung mit anhydridhaltiger Schwefelsäure (*Ztschr. angew. Chem.* **1907**, 1763). Weitere Beiträge zur Frage der Einwirkung von Schwefelsäure auf Erdöldestillate haben geliefert F. SCHULZ und CONDREA (*Petroleum* **5**, 205, 446, 832, 1242) sowie R. KISSLING (*Chem.-Ztg.* **29**, 1086 [1905]), der gefunden hat, daß die Bestimmung der Erwärmungszahl, worunter die beim andauernden Schütteln der Erdöle und Erdölprodukte mit Schwefelsäure unter genau festgelegten Bedingungen erfolgende Temperaturerhöhung zu verstehen ist, wertvolle Anhaltspunkte zur Beurteilung der Beschaffenheit der betreffenden Produkte liefert.

e) Salpetersäure. Die Naphthene werden teils in Nitroprodukte, teils in Fettsäuren umgewandelt, je nach ihrer Konstitution und der Einwirkungsart. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe werden bekanntlich leicht nitriert. Man vgl. die Arbeiten von PONI, MARKOWNIKOFF, FRANCIS und YOUNG, EDELEANU und GANÉ (*Chem. Ztrlbl.* **1899**, I, 178, 411; **1900**, II, 452; **1902**, II, 16; **1903**, I, 624; *B.* **32**, 1445 [1889]; **33**, 1908 [1900]; *Ztschr. angew. Chem.* **24**, 1249 [1911]).

f) Formaldehyd. Die Bestimmung der Formolitzahl nach NASTJUKOFF (*Chem. Ztrlbl.* **1904**, II, 1042) dient zum Nachweis cyclischer ungesättigter Kohlenwasserstoffe; Naphthylene, Dihydroterpene, Tetrahydrobenzole, Limonen u. s. w., auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe liefern Formolite (vgl. ferner *Chem.-Ztg.* **1912**, 1220). NASTJUKOFFs Ansicht, daß die Formolitzahl mit der Viscosität der Erdölprodukte wachse, daß also der Gehalt der Schmieröle an ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen umso größer sei, je viscoser sie sind, wird von MARCUSSON und CHARITSCHKOFF als irrtümlich bezeichnet. Den Untersuchungsergebnissen dieser beiden Forscher zufolge sind umgekehrt nicht formolitbildende Kohlenwasserstoffe, nämlich die Naphthene, u. zw. hauptsächlich gesättigte Polynaphthene — nicht etwa Paraffin und Olefine — die Träger der mit der Viscosität zunehmenden Schmierfähigkeit (vgl. *Petroleum* **4**, 1176; *Chem.-Ztg.* **1911**, 729; **1913**, 533). Nach E. SEVERINS besitzt die Formolitreaktion für den Nachweis bestimmter Kohlenwasserstoffreihen nur recht beschränkten Wert; durch eine Modifikation des NASTJUKOFFschen Verfahrens läßt sich wenigstens eine annähernde Bestimmung des Gehalts der Erdöldestillate an aromatischen Kohlenwasserstoffen erzielen, zumal bei gleichzeitiger Anwendung der Pikrinsäuremethode und des Nitrierverfahrens (*Petroleum* **6**, 2245).

5. Das Verhalten des Erdöls beim Erhitzen.

Das Erhitzen der Rohöle und auch der Destillate wird entweder zur möglichst schonenden Zerlegung in Fraktionen vorgenommen oder, um von der Tatsache

Gebrauch zu machen, daß jede Erhitzung von Rohöl mehr oder minder mit Zersetzungserscheinungen verbunden ist. In diesem Falle sind die Zersetzungsprodukte Endzweck. Wird die Zersetzung (Spaltung, Cracken) durchgeführt, um hauptsächlich flüssige Kohlenwasserstoffe (Crackdestillate) zu erhalten, so spricht man allgemein von Crackdestillation. Hierbei sind die mitauftretenden extremen Spaltungsprodukte Gas und Koks unerwünschte Nebenprodukte. Ist der Endzweck der Zersetzung die Herstellung von Gas, so spricht man von pyrogener Zersetzung und Ölgaserzeugung; gegebenenfalls hat diese pyrogene Zersetzung den Zweck, aromatische Kohlenwasserstoffe herzustellen, und entspricht dann der bekannten Verarbeitung der Steinkohlen u. s. w. auf aromatischen Teer.

Die Beobachtung zeigt, daß beim Destillieren von Rohöl etwa um 250° herum, bzw. intensiver bei 350°, die Zersetzungserscheinungen deutlich sichtbar sind, und daß es bei Arbeit unter Atmosphärendruck eine Funktion der Temperatur und der Zeit ist, ob man hauptsächlich zu flüssigen oder gasförmigen Zersetzungsprodukten gelangt. Es hat sich nun gezeigt, daß bei Erhöhung des Arbeitsdruckes die Zersetzung so verläuft, daß die leichten Zersetzungsprodukte (Crackbenzin), welche unter normalem Atmosphärendruck verdampfen würden, unverdampft bleiben, weil sie unter dem jeweils gewählten Druck nicht verdampfen können. Man arbeitet dann in flüssiger Phase. Im Gegensatz dazu steht jene Arbeitsmethode, bei welcher man die Wärme auf die Dämpfe des Rohmaterials entsprechend einwirken läßt (Arbeit in Dampfphase). Im allgemeinen wird die Arbeit auf flüssige Crackprodukte durch eine Maximaltemperatur von 550° begrenzt; die sog. pyrogene Zersetzung erfordert Temperaturen von 600° und mehr. Die außerordentliche Wichtigkeit der Herstellung von Crackbenzin hat selbstverständlich ein eingehendes Studium der Bedingungen veranlaßt, unter welchen ein Optimum der Benzinausbeute erreicht wird. Schon YOUNG jr. beobachtete, 1865 (*E. P.* 3345), daß schwere Öle, unter Druck erhitzt, Öle von niedrigerem *spez. Gew.* geben. Zu jener Zeit handelte es sich um die Erhöhung der Leuchtölausbeute. KREY (*D. R. P.* 37728) hat 1886 dann ähnliche Versuche vorgenommen und andererseits hat LETNY (*Dinglers polytechn. Journ.* **229**, 353 [1878] 1877 festgestellt, daß man auch bei Arbeit ohne Druck, aber entsprechend hoher Temperatur aromatische Kohlenwasserstoffe erhalten kann, auf welche Beobachtung man weitgehende Hoffnungen in bezug auf Gründung einer Farbenindustrie aus Erdöl aufbaute. Die Druckverfahren gerieten in Vergessenheit; erst BURTON hat 1912 auf ein älteres Verfahren (DEWAR und REDWOOD, *E. P.* 10287 [1889] u. a.) zurückgegriffen, und nun entwickelten sich zahlreiche Crackverfahren, die heute vorwiegend in flüssiger Phase arbeiten. Erst in jüngster Zeit hat man wieder den Dampfphaseverfahren mehr Aufmerksamkeit gewidmet, was mit der Feststellung zusammenhängt, daß man hierbei mehr ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhält, welche eine günstige Antiklopfwirkung ausüben.

Was den Chemismus des Crackvorganges anlangt, so ist wohl in den letzten Jahren auf diesem Gebiete sehr viel Forschungsarbeit geleistet worden, ohne daß man aber, schon im Hinblick auf die ungeheure Mannigfaltigkeit der Ausgangsmaterialien und der Arbeitsbedingungen und Arbeitszwecke, zu einer endgültigen Aufklärung gelangt wäre. RITTMANN, DUTTON und DEAN (Bureau of Mines Bull. 114; *Ind. engin. Chem.* **8**, 351; *Chem. Ztrlbl.* **1918**, I, 494) haben zuerst die Vorgänge beim Cracken in Dampfphase bei Temperaturen zwischen 450—500° studiert. DEAN und JACOBS (Bureau of Mines 1922; Repert. of Investig. No. 2131) haben dann schon bei höheren Temperaturen, bis 600°, gearbeitet. Es würde zu weit führen, auf die vielen diesbezüglichen Arbeiten hier einzugehen. Neuerdings haben SACHANOW und TILITSCHEW (Allg. Öl- und Fett-Ztg. **1928**, No. 44—52; **1929**, No. 1—4; *Petroleum* **1927**, 521; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 2379, 2699) den Crackprozeß eingehend studiert und hierbei vor allem der Reaktionsgeschwindigkeit neben den anderen Faktoren,

Temperatur und Druck, hinreichend Aufmerksamkeit geschenkt, wobei zu bemerken ist, daß auch die Eigenschaften des entstandenen Crackrückstandes bisher zu wenig untersucht wurden.

Bei Verarbeitung paraffinbasischer Destillate zeigte sich, daß bei Beginn der Crackreaktion, besonders bei niedrigeren Temperaturen, die Tendenz vorherrscht, Kerosin zu bilden; bei weiterem Erhitzen tritt eine Art Gleichgewichtszustand ein, der dann in die Tendenz, die Gasolinausbeute zu steigern, übergeht. Hierbei spielt die Zeit eine größere Rolle als die Temperatur. Außerdem wurde festgestellt, daß die Totalausbeute an Gasolin uud Kerosin bei Druckzunahme sinkt. Es scheint, daß das Zurückhalten der Gasolin- und Kerosinfraktion in der Crackzone deren Polymerisation bewirkt. Einer bestimmten Temperatur entspricht eine bestimmte Zersetzungsgeschwindigkeit. War diese beispielsweise in einem konkreten Fall bei 400° 9 h, so war sie bei 450° nur mehr 12′ und bei 500° nur mehr 20″. Als praktisch günstigste Temperaturen ergeben sich 450–475°. Und aus diesen Erwägungen ergibt sich auch der Vorteil der später zu erwähnenden Rohrblasen, welche die Beschickung mit großer Geschwindigkeit durchströmt, im Gegensatz zur Arbeit in Zylinderkesseln, wo die Flüssigkeit (von sonstigen Nachteilen abgesehen) mehr stagniert.

Die Temperatur im Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeit spielt also die ausschlaggebende Rolle, jene des Druckes ist sekundärer Natur; er dient nur dazu, die Reaktionsprodukte flüssig zu halten, verhindert das vorzeitige Cracken der leichteren Fraktionen und beschleunigt die Crackgeschwindigkeit der ganzen Masse. Es ist diese neueste Anschauung darum wichtig, weil vielfach bisher dem Druck viel mehr Bedeutung zugemessen wurde, als nach diesen Feststellungen berechtigt erscheint, und weil praktisch das Arbeiten unter besonders hohen Drucken Hochdruckarmaturen erfordert, deren Anschaffung kostspielig ist. Der Crackvorgang ist mit Kondensationsbildungen, welche zu Harzen, Asphalten, Asphaltenen und Carboiden (Koks) führen, verknüpft. Innerhalb gewisser Grenzen werden die gebildeten Harze und Asphaltene zersetzt und bilden als letztes Kondensationsprodukt Carboide. Deren Menge beträgt bei 450–475° etwa 0,3–0,6%, je nach dem Beschickungsmaterial, bei einer Ausbeute von 35–40% Gasolin und bis zu 30% Kerosin, bei einer Crackdauer von 2–12′. Auf die Crackresultate hat nach SACHANOW und TILITSCHEW, im Gegensatz zu den bisher gültigen Anschauungen, der Druck nur sehr geringen Einfluß. Die so durch Cracken paraffinbasischen Destillates erhaltenen Benzine hatten einen Gehalt von 10–40% an ungesättigten Verbindungen, bei 6–12% Harzgehalt. Behandlung mit Schwefelsäure entfernt die ungesättigten Anteile nicht vollkommen. Der Crackrückstand zeigt höheres *spez. Gew.* und niedrigeren Coldtest und natürlich höheren Gehalt an Harzen und Asphaltenen als das Ausgangsmaterial.

Crackt man Paraffin, so erhält man leichtere Crackprodukte, ohne sichtbare Kondensation oder Koksbildung. Am schwersten zu cracken ist Kerosin, dann kommt gleich das Gasöl; bei den schwereren Fraktionen ist die Zersetzung relativ leicht.

Es finden also in der Regel zwei Reaktionen statt: Erst Aufspaltung in leichtere Produkte, dann Bildung von Kondensationsprodukten. Paraffinkohlenwasserstoffe zeigen keine Tendenz, derartige Kondensationsprodukte zu bilden. Die Paraffine liefern beim Zersetzen 1 *Mol.* Paraffin- und 1 *Mol.* Äthylenkohlenwasserstoffe. Die Behauptung vieler Autoren, daß Olefine durch Cracken in Naphthene verwandelt werden, ist vorerst nicht begründet. Beim Cracken von Naphthenen tritt einerseits Aufspaltung der Seitenketten ein (je größer deren Zahl und je länger die Ketten, desto weniger beständig ist der Kohlenwasserstoff), andererseits erfolgt Dehydrierung und Umwandlung in aromatische Kohlenwasserstoffe. Aber nur die Sechsringnaphthene zeigen Tendenz zur Dehydrierung. Bei den Fünfringnaphthenen ist dies unmöglich. Beim Cracken von aromatischen Kohlenwasserstoffen vollzieht sich sowohl die Bildung von Kondensationsprodukten als auch die Aufspaltung der Seitenketten. Mit Anzahl und Größe der letzteren sinkt die Beständigkeit der Benzolhomologen. Der eigentliche Mechanismus der Aufspaltung der Seitenketten aromatischer und Naphthenkohlenwasserstoffe ist bisher wenig bekannt.

Versuche zeigen, daß die Menge an ungesättigten Produkten mit steigendem Druck abnimmt. Schwere paraffinfreie Rohöle liefern schwere Crackprodukte mit hohem Gehalt an ungesättigten Verbindungen, paraffinbasische Erdölprodukte geben leichtes Benzin und Kerosin mit hohem Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen. Paraffinbasischer Masut gibt ein Benzin mit geringerem Naphthengehalt als paraffinfreies Rohöl. Die während des Crackens gebildeten Naphthene stammen aus den im Ausgangsmaterial anwesenden Naphthenen von hohem Molekulargewicht, und die Olefine spielen dabei keine besondere Rolle. Die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt sehr von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials ab. Für je 10° Temperaturanstieg verdoppelt sich etwa die Reaktionsgeschwindigkeit. Die beim Cracken gebildeten Olefine gehen im Gegensatz zu der bisher vielfach geäußerten Anschauung, keinen Zusammenschluß ihrer Ketten ein.

Die bei der pyrogenen Zersetzung sich abspielenden Vorgänge sind häufig untersucht worden. HABER (*Journ. f. Gasbel.* **1896**, 377) und W. HEMPEL (*Journ. f. Gasbel.* **1910**, 53) haben festgestellt, daß hauptsächlich Sauerstoffwanderung stattfindet, und daß sich kleinere Bruchstücke mit weniger als 3 Kohlenstoffatomen, vorwiegend Methan, Äthan und Äthylen, abtrennen. Die durch Abtrennung der gasförmigen Spaltstücke entstandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffreste vereinigen sich untereinander zu Komplexen flüssiger Verbindungen (pyrogener Aufbau). Nach ENGLER äußert sich der Einfluß der 3 Faktoren Temperatur, Druck und Erhitzungsdauer in folgender Weise: Bei mittlerer Temperatur ist die molekulare Spaltung der Gase in Wasserstoff und Kohlenstoff relativ gering; bei höherer Temperatur werden

mehr „eingliedrige" Gase (Wasserstoff und Methan) abgespalten, und der Prozentsatz an im Rückstand hinterbleibendem Kohlenstoff erhöht sich; bei niederer Temperatur zeigt sich ein Zurücktreten der Wasserstoffbildung und ein Hervortreten der Abspaltung „2gliedriger" Gase (Äthan, Äthylen u. s. w.). Im letzteren Falle nähert sich die pyrogene Zersetzung ihrem Wesen nach der Zersetzungsdestillation, dem Crackprozeß, der ja eigentlich nur ein besonderer Fall der ersteren ist. Der Druck hat, wie erwähnt, die Wirkung, daß der Zerfallspunkt von den Enden der Kohlenstoffkette nach der Mitte verschoben wird, während bei verlängerter Erhitzungsdauer die Zerfallsreaktion an Umfang wächst. Auch die Elementarzusammensetzung des zu vergasenden Öles ist von Einfluß auf den Verlauf der pyrogenen Zersetzung; höherer Gehalt an Wasserstoff bedingt eine größere Ausbeute an Gas, höherer Sauerstoffgehalt vermindert Leuchtkraft und Heizwert des Gases. Die Struktur der Kohlenwasserstoffe ist, was Menge und Beschaffenheit des entwickelten Gases und des Teeres betrifft, nur auf die des Teeres von größerem Einfluß. Die Bedeutung des Molekulargewichts läßt sich nicht klar erkennen, und das gleiche gilt von der Wirkung der Katalysatoren. Es sei noch darauf hingewiesen, daß O. ASCHAN im Spaltungsdestillate eines aus russischem Erdöl stammenden Rückstandes Isopren nachgewiesen hat, was die Annahme stützt, daß die Butadiene wegen ihrer konjugierten Doppelbindungen zu den hitzebeständigsten Kohlenwasserstoffen gehören, mithin als Bruckstücke der pyrogenen Zersetzung komplizierter organischer Stoffe der alicyclischen und aliphatischen Reihe auftreten müssen (*Chem. Ztrlbl.* **1919**, IV, 97).

Von gasförmigen Beimengungen zeigen Kohlenoxyd und Stickstoff keinen Einfluß; Wasserstoff erhöht die Gasausbeute. Aus der Tatsache, daß Ölgas stets reicher, Ölgasteer ärmer an Wasserstoff ist als das Gasöl selbst, ziehen UBBELOHDE und STÜRMER (Diplomarbeit, Karlsruhe 1911) den Schluß, daß eine vollständige Vergasung ohne Koksbildung unmöglich ist. Je höher die Vergasungstemperatur, umso größer ist die Differenz zwischen dem Wasserstoffgehalt des Gases und dem des Ölgases, umso höher also auch der Prozentsatz an unvergasbarem Koks. Nur durch Innehaltung niedriger Temperatur kann man sich den beiden Zielen, der Gewinnung eines Gases von höchster Heizkraft und weitestgehender Überführung des Gasöles in Gas nähern; doch bildet die mit sinkender Temperatur wachsende Langsamkeit der Vergasung eine Grenze, die auch durch Verwendung katalytisch wirkender Substanzen, z. B. von Eisendrehspänen, nur wenig verrückt werden kann.

Was die Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch pyrogene Zersetzung betrifft, so hat ROSENFELD (Chem. Techn. Ztschr. **27**, 1 [1909]) nachgewiesen, daß die Zusammensetzung des Teeres, der beim Durchleiten von Erdöl durch eine auf Rotglut erhitzte Eisenröhre gewonnen wird, abhängt von der in der Zeiteinheit gewonnenen Tropfenzahl, und daß die Teerausbeute durch Verwendung von Kontaktsubstanzen, wie Koks und Kupferspänen, gesteigert wird. Es gelang, aus dem Teer Benzol, Pseudocumol, Mesitylen, Naphthalin, β-Methyl-, Dimethyl- und Trimethylnaphthalin, endlich auch Phenanthren und Anthracen zu gewinnen. In technischer Hinsicht ist das Problem der rentablen Erzeugung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Erdöl bis jetzt nicht befriedigend gelöst; auch der als Nebenprodukt der Ölgasbereitung gewonnene Ölgasteer hat sich bis jetzt anscheinend nicht in rentabler Weise in der angedeuteten Richtung verarbeiten lassen (*Chem.-Ztg.* **1902**, 68; *Repert.* **1902**, 317; **1904**, 45; **1910**, 274; *Chem. Ztrlbl.* **1904**, II, 271, 746, 830; **1899**, I, 159, II, 118; **1910**, I, 1711).

Je nach Vorwiegen der verschiedenen Kohlenwasserstoffreihen spricht man von Methanölen (Typus: pennsylvanisches Öl), Naphthenölen (Typus: Bakuöl) und Naphth-Methanölen, die eine Zwischenstellung einnehmen. Hinzu kommen dann Gruppen, die besondere Merkmale aufweisen. Die technische Praxis unterscheidet in der Regel Erd(roh)öle mit Paraffinbasis, mit Asphaltbasis, mit

gemischter Basis. Zu den erstgenannten Ölen gehören z. B. die pennsylvanischen, zu den zweitgenannten die mexikanischen, zu den Ölen mit gemischter Basis galizische, rumänische u. s. w.; die ersten vorwiegend paraffinhaltig, die asphaltbasischen vorwiegend asphalthaltig, die gemischtbasischen paraffinhaltig mit mehr oder minder hohem Asphaltgehalt. Diese zwei Eigenschaften: Paraffin- und Asphaltgehalt sind (vom *S*-Gehalt abgesehen) für die Verarbeitungsmethode ausschlaggebend.

6. Kurze Charakterisierung der wichtigeren Erdölsorten.

a) Nordamerikanische Erdölsorten. Die auf dem appalachischen Ölgebiet geförderten Sorten bestehen vorwiegend aus Methankohlenwasserstoffen; sie sind arm an Naphthenen, aromatischen, terpenartigen Kohlenwasserstoffen, Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen. Das Ohio- (Lima- oder Trenton-Kalkstein-) Erdöl hat hohen Schwefelgehalt; es ist ärmer an Paraffinen, reicher an wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen als das pennsylvanische, daher auch höheres *spez. Gew.* Für die californischen Erdölsorten ist ein hoher Gehalt an Stickstoffbasen charakteristisch; ferner herrschen in ihnen Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n} vor; hoher Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen und an asphaltartigen Sauerstoffverbindungen. Das Erdöl von St. Barbara ist reich an sehr viscosen wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen. In den Staaten Texas, Kansas und Illinois werden sehr verschiedenartige Erdölsorten gefördert. Das spezifisch schwere Beaumont-Erdöl (Texas) enthält vorwiegend hochviscose cyclische Kohlenwasserstoffe; es liefert vorzügliche Schmieröle. Die meistens ein *spez. Gew.* von 0,860 – 0,870 besitzenden Erdölsorten der mittelkontinentalen Ölfelder (Oklahoma, Kansas, Indianerterritorium) sind größtenteils paraffinreich. Die canadischen Erdölsorten sind vielfach arm an Alkanen und reich an Schwefel.

b) Mittelamerikanische Erdölsorten. Hier sind die teils an Benzin, Leuchtöl und Paraffin, teils an Asphalt reichen mexikanischen und die asphaltreichen Erdölsorten Westindiens (Trinidad, Barbados, Cuba u. s. w.) zu nennen.

c) Südamerikanische Erdölsorten. Die Erdölsorten Perus sind reich an Paraffinen, Naphthenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen; die Argentiniens sollen vorwiegend aus Naphthenen bestehen; die venezuelanischen sind asphaltreich.

d) Russische Erdölsorten. Die Ansicht, daß die russischen oder doch die kaukasischen bzw. die dem Bakugebiet angehörenden Erdölsorten zu 80 – 90% aus Naphthenen beständen, trifft in dieser allgemeinen Fassung nicht zu. Das sog. „weiße" Erdöl von Ssurachany besitzt allerdings einen sehr hohen Gehalt an Naphthenen; dagegen sind die meisten anderen Erdölsorten (Balachany, Ssabuntschi, Romany) und besonders die durch die Namen Bibi-Eibat nnd Binagady gekennzeichneten Öle verhältnismäßig reich an ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen. Auch die meisten anderen russischen Erdölsorten (Grosny, Swjätoi-Ostrow, Tscheleken, Ferghana) enthalten große Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, während einige andere (Maikop, Taman) arm daran sind. Fast alle russischen Erdölsorten sind paraffinarm; eine Ausnahme machen Erdöle von Ssurachany, Grosny, Tscheleken und Ferghana.

e) Erdölsorten der Sunda-Inseln und Britisch-Ostindiens. Die Erdölsorten Sumatras sind meistens reich an niedrig siedenden Naphthenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen; die Javas enthalten vorwiegend Naphthene. Das Borneo-Erdöl besteht zu etwa gleichen Teilen aus Alkanen, Naphthenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Erdölsorten Britisch-Ostindiens sollen vorwiegend Alkane enthalten. Die meisten dieser Erdölsorten sind auch sehr reich an Paraffin.

f) Erdölsorten Galiziens. Die galizischen Erdöle nehmen im allgemeinen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung eine Mittelstellung zwischen den alkanreichen pennsylvanischen und den naphthenreichen russischen Erdölen ein. Auch aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten manche galizische Erdölsorten in beträchtlicher Menge; dagegen treten Olefine, Acetylenhomologe und Terpene zurück. Die dem ostgalizischen Revier entstammenden Erdölsorten (Boryslaw, Tustanowice u. s. w.) sind häufig sehr paraffinreich, während die westgalizischen vorwiegend arm an Paraffin, aber reich an niedrig siedenden und an asphaltartigen Anteilen sind.

g) Erdölsorten Rumäniens. EDELEANU (Étude du Pétrole Roumain, Bukarest 1903, 15 16) unterscheidet spezifisch leichtes Erdöl (*D* 0,770 – 0,820), das viel Paraffin, aber nur geringe Mengen von Schwefelverbindungen, Asphalt und Harz enthält, spezifisch schweres Erdöl (*D* 0,820 – 0,860), das ebenfalls reich an Paraffin sowie Schwefelverbindungen, Asphalt und Harz ist, und spezifisch schweres Erdöl (*D* 0,860 – 0,930), das paraffinarm ist, aber große Mengen Asphalt und Harz enthält. In allen drei Ölsorten sind Alkane, Naphthene, aromatische Kohlenwasserstoffe in reichlichen Anteilen vertreten; doch sind kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe in relativ großen Mengen vorhanden.

h) Erdölsorten Deutschlands. Das Erdöl von Tegernsee besteht vorwiegend aus Paraffinen, enthält aber auch reichliche Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe, Naphthensäuren und Phenole. Das spezifisch leichte Wietzer Öl ähnelt dem Baku-Erdöl. Das spezifisch schwere Wietzer Erdöl enthält sehr viel ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

i) Erdölsorten Frankreichs. Das Elsässer Springquellenöl ähnelt dem pennsylvanischen Erdöl; es ist reich an Alkanen, arm an Naphthenen. Das Elsässer Schachtöl ähnelt dagegen dem Baku-Erdöl; sie sind verhältnismäßig reich an Naphthenen.

k) Erdölsorten Japans. Diese lassen sich einteilen in naphthenreiche Sorten und in solche, die große Mengen kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoffe, auch Glieder der Reihen C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} enthalten (*Chem. Ztrlbl.* **1900**, II, 453; *Petroleum* **4**, 674 [1909]; **6**, 829 [1911]).

Verarbeitung. Die zur Zeit des Entstehens einer eigentlichen Erdölverarbeitung in den Vereinigten Staaten bereits vorhanden gewesene Kohlenölindustrie ist die Grundlage der Erdölverarbeitungstechnik gewesen. Ihre rasche Entwicklung verdankt sie eben dem Umstande, daß insbesondere an der atlantischen Küste zahlreiche derartige Anlagen arbeiteten, welche die aus den verschiedensten Rohmaterialien erhaltenen Destillate in den Handel brachten. Diese Anlagen konnten, als die Konkurrenz des Erdöls aufkam, meist mit relativ geringen Kosten auf Erdölverarbeitung umgestellt werden, und daraus ergab sich automatisch auch die Übernahme der Arbeitsweise, die dann durch Jahrzehnte empirisch als Destillation und Raffination weitergeführt wurde.

Es ist schon darauf hingewiesen worden, daß diese empirisch übernommene Arbeitsweise nichts Unabänderliches ist, sondern in dem Augenblicke, zumindest teilweise, wird verlassen werden müssen, wo man gelernt hat, durch praktisch brauchbare Methoden ein Roherdöl in seine wichtigeren Kohlenwasserstoffgruppen zu zerlegen und diese je für sich weiter zu behandeln. So intensiv man sich, wie gezeigt, wohl wissenschaftlich mit diesen Gruppentrennungen befaßt hat, so hat man doch daraus noch nicht die logische und praktische Folgerung zu entsprechend verändernder Rohölverarbeitung gezogen, und dies schon darum nicht, weil es heute in der Praxis immer noch vorwiegend die physikalischen Eigenschaften sind, die man verwertet und denen zuliebe das Roherdöl verarbeitet wird.

Versuche, das Roherdöl erst zu raffinieren, dann zu destillieren, sind auch im Großbetriebe wiederholt gemacht worden, zum Teil jedoch unter mangelhaften Voraussetzungen. Für gewisse Rohöle, z. B. solche, die neben Paraffin viel Asphalt enthalten, wäre eine derartige Arbeitsweise, die die Weiterverarbeitung außerordentlich erleichtert, sehr willkommen. Da jedoch bis heute im Großbetriebe das Roherdöl fast ausnahmslos erst destilliert wird, dann dessen Fraktionen, je nach Bedarf, raffiniert werden, so wird im nachfolgenden diese Arbeitsfolge der Schilderung zugrunde gelegt werden.

Allgemeines über Destillation.

Der Destillation geht teils schon auf der Förderungsstätte teils in der Raffinerie eine Vorreinigung voraus; zum Teil wird diese mit der Destillation kombiniert. Die Destillation selbst erfolgt entweder chargenweise, intermittierend, diskontinuierlich, periodisch oder fortlaufend, kontinuierlich, stetig. Dazwischen liegt eine Arbeitsweise: die halbkontinuierliche Destillation, die im Wesen in einer verlängerten diskontinuierlichen Destillation unter portionenweisem Nachfüllen oder langsamem Zulaufenlassen von Rohöl besteht.

Bei der diskontinuierlichen Destillation wird der Destillierkessel (Blase) mit dem Rohöl (unter Berücksichtigung seiner Ausdehnung beim Erhitzen) gefüllt, und nun durch fortgesetzte Wärmezufuhr (Heizung) die Destillation durchgeführt, wobei, je nach Eigenart des Rohöls und den gewünschten Endprodukten, ein mehr oder minder großer Prozentsatz des Blaseninhaltes abdestilliert wird; es bleibt ein Rückstand, welcher entweder mehr oder minder dickflüssig (Teer, Pech, Goudron) oder fest (Koks) ist. Letztere Arbeitsweise auf festen Rückstand (in Verbindung mit Zersetzungsdestillation) wurde jahrzehntelang in den pennsylvanischen Raffinerien geübt.

Je nach Kesselgröße und Destillatausbeute dauert eine solche Charge (Füllen, Destillieren und Entleeren) einige Stunden bis einige Tage; nach Ablassen des Kesselrückstandes oder nach Entfernung des Kokses wird die Blase wieder gefüllt; man arbeitet so tourenweise im Turnus.

Bei halbkontinuierlicher Arbeitsweise wird eine gewisse Menge der leichteren Anteile, etwa bis zum halben Kesselinhalt, abdestilliert, dann vorsichtig nach Abstellen oder Dämpfen des Feuers entweder wieder bis zur früheren Füllhöhe aufgefüllt oder das Beschickungsmaterial unter vorsichtiger Weiterfeuerung langsam zulaufen gelassen, wobei die leichten Teile abdestillieren und allmählich der Kessel sich wieder anfüllt. Man kann den Vorgang in der einen oder anderen Weise so lange wiederholen, als etwaige Koksabscheidungen dies nicht verhindern oder der Kesselinhalt nicht schon zu schwer (dickflüssig) geworden ist. Man erreicht so unter Umständen Arbeitsperioden von einer Woche und mehr.

Die Entwicklung der Destillationstechnik krankte lange an eigentümlichen Verhältnissen. Weil Nachtarbeit untunlich war, mußte man Füllen, Destillieren und Entleeren während der Tagesstunden durchführen und konnte dementsprechend nur kleine Kessel verwenden. Als man doch nach Einführung der Nachtarbeit zu größeren Kesseln überging, hatte man auf das strenge Verbot der Sonntagsarbeit Rücksicht zu nehmen. Es mußten erst, wie auch in Österreich-Ungarn, Gesetze geschaffen werden, die für kontinuierliche Betriebe die Sonntagsarbeit gestatteten. In Rußland bemaß die Steuerbehörde die Taxen nach dem Fassungsraum der Kessel und lehnte anfangs alle Ansuchen nach kontinuierlicher Arbeitsweise ab, weil sie eine Vereitelung der Kontrolle fürchtete.

Die kontinuierliche Arbeitsweise besteht entweder im Zusammenschalten einer Anzahl von Kesseln zu einer Batterie, oder in der Verwendung von Rohrblasen. Nach dem Batteriesystem schaltet man die Kessel hintereinander und stellt sie hierfür in zureichendes Gefälle, so daß in den ersten Kessel zugeführtes Öl fortlaufend durch eigene Schwere die ganze Kesselbatterie (oft 20 Kessel und mehr) durchläuft; da hierbei der Reihe nach jeder Kessel auf zunehmend höhere Temperatur erhitzt wird, werden aus den einzelnen Kesseln die diesen Temperaturen entsprechenden Anteile, Fraktionen, mit steigenden Siedegrenzen verdampft und je für sich kondensiert, bis im letzten Kessel ein dickflüssiger Rückstand verbleibt, der entweder kontinuierlich in Sammelgefäße (Teermontejus) abgelassen wird oder direkt zur Weiterdestillation gelangt. Die Arbeit in Rohrblasen besteht im Durchdrücken des Öles durch beheizte Schlangen oder Rohrbündel.

Die geschilderten Systeme zeigen hervorstechende Unterschiede. Während man bei diskontinuierlicher Destillation die einzelnen Fraktionen zeitlich hintereinander erhält, gewinnt man sie bei kontinuierlicher Arbeit gleichzeitig. Während man beim Batteriesystem die Fraktionen wohl gleichzeitig nebeneinander gewinnt, aber das Rohöl bzw. dessen von Kessel zu Kessel prozentuell abnehmende Menge nur allmählich hintereinander auf steigende Temperatur erhitzt, wird beim Rohrblasensystem das ganze Beschickungsmaterial auf den Endsiedepunkt der höchsten, noch gewünschten Destillatfraktion erhitzt, so daß man nach Austritt aus der Rohrschlange und bei Eintritt in den Verdampfer, Dephlegmator oder die Kolonne ein verdampftes Gemisch aller Fraktionen zusammen erhält, welches nunmehr in die einzelnen Fraktionen zerlegt wird.

Die kontinuierliche Arbeitsweise (in verschiedenen Ausführungsformen schon bald nach Entwicklung der Erdöldestillationstechnik vorgeschlagen) ist zuerst von NOBEL in Baku in den Großbetrieb eingeführt worden, wogegen man in den Vereinigten Staaten jahrzehntelang an der diskontinuierlichen Arbeitsmethode festhielt und die immer größer werdenden Mengen an zu verarbeitendem Rohöl nur dadurch bewältigen konnte, daß man unter ungeheurem Platzbedarf Einheit an Einheit (100 Kessel und mehr nebeneinander) reihte oder Kessel von außerordentlich großen Dimensionen verwendete.

Die Hauptvorteile der kontinuierlichen Arbeit liegen aber nicht allein in der Ermöglichung der Massenverarbeitung und der hohen Gleichmäßigkeit der Fraktionen, wobei man ein Minimum an Bedienungsmannschaft benötigt, das Mauerwerk gleichmäßig beansprucht u. s. w., sondern vor allem, und dies gilt in hervorragendem Maße vom Rohrblasensystem, in der Wärmeökonomie.

Man mag bei diskontinuierlicher Arbeit die Kessel mit noch so vorzüglich konstruierten Feuerungen (für Gas, Öl oder Kohle) versehen, so liegt doch in der Notwendigkeit, den Kessel behufs Entleerung oder Entfernung von Koks abkühlen, ev. öffnen, dann wieder mit kaltem Öl füllen und wieder auf die nötige Höchsttemperatur erhitzen zu müssen, abgesehen von der wechselnden, schädlichen Beanspruchung der Feuerbleche und des Mauerwerkes, eine Quelle großer Wärmeverluste, welche man wohl durch Vorwärmer, Wärmeaustauscher, Rückstandskühler und sonstige Einrichtungen zur Ausnutzung der Abwärme einigermaßen verringern, aber eben nicht aus der Welt schaffen kann. Hierzu kommen die aus dieser Arbeitsweise entspringenden unvermeidlichen Reparaturen und Betriebspausen. Im kontinuierlichen Betriebe erfolgt Anheizen und Ablassen der einzelnen Kessel in längeren Zeitperioden. Es vergehen Wochen oder Monate, ehe durch geeignete Vorrichtungen, wegen plötzlich eintretender Störungen der eine oder andere Kessel ausgeschaltet werden muß. Mauerwerk und Bleche befinden sich während der ganzen Arbeitszeit in einem gewissen Beharrungszustande, werden geschont, Reparaturen vermieden und die Wärmeverluste wesentlich herabgemindert.

Während die kontinuierliche Destillation mit Kesselbatterien nicht nur zur Inbetriebsetzung bedeutende Ölmengen benötigt, sondern auch solche ständig unter Feuer gehalten werden müssen, was trotz der vorzüglichsten Löscheinrichtungen eine ständige Feuersgefahr bedeutet, befinden sich beim Rohrblasensystem nur relativ geringe Mengen Öl im Feuer. Während beim Batteriesystem der Nutzeffekt der Wärmeübertragung von Heizgas auf Öl durch die Kesselwände gering ist, angesichts der geringen Wärmeleitungsfähigkeit des Öles, seiner relativ geringen Durchflußgeschwindigkeit und der Notwendigkeit, relativ große Ölschichten (auch bei Innenfeuerung) zu durchheizen, so daß einzelne Schichten stärker geheizt werden als andere (was zu Überhitzungen führt),

werden beim Durchströmen des Öles durch Rohrleitungen infolge der hohen Geschwindigkeit des Durchflusses, der geringen, nur wenige Zoll betragenden Schicht, die calorischen Nutzeffekte außerordentlich gesteigert, bei richtigem Betriebe Überhitzungen vermieden und die Leistung um ein Vielfaches erhöht. Hierzu kommt, daß der außerordentlich große Platzbedarf der Batterieanlagen, die in die Länge und Breite gebaut werden, überflüssig wird und auf einem Bruchteil der Fläche, da die Rohrblasensysteme in die Höhe gebaut werden, ein Mehrfaches an Leistung erzielt wird.

Hierzu kommen als weitere Betriebsvorteile vor allem große Dampfersparnis gegenüber der Arbeit in Zylinderblasen, die große Flexibilität und andere Vorteile, auf die hier nicht eingegangen werden soll.

Die scharfe Konkurrenz, welche die neuen Rohrblasensysteme den Batteriesystemen machen, hat (ähnlich, wie dies im Kampf zwischen Motor und Dampfmaschine der Fall ist) einen heftigen Wettbewerb zwischen beiden Systemen ausgelöst. Wendet man insbesondere auf dem Gebiete der Wärmeökonomie bei den Rohrblasensystemen immer häufiger benutzte Kunstgriffe: Rezirkulation der Rauchgase, Ausnutzung der strahlenden Wärme, Zirkulation der Flüssigkeit in den Kesseln, automatische Kontrolle u. s. w., auch auf die Batteriekessel an, so kann man auch hier sehr hohe Nutzeffekte erzielen. Jedenfalls stehen heute bei den modernsten Destillationseinrichtungen die Nutzeffekte kaum mehr hinter jenen von Dampfkesselanlagen zurück.

Erwähnt sei hier noch, daß auch das Rohrblasensystem eine ähnliche Handhabung gestattet wie das Batteriesystem: eine Zerlegung in Stufen, so daß bei jeder Stufe die der bezüglichen Arbeitstemperatur entsprechenden Dämpfe entfernt werden (nach der amerikanischen Bezeichnung „Single flash“ und „Successive-flash“). Naturgemäß lassen sich Rohrblasen- und Batteriesystem auch vereinigen.

Über die Theorie der Destillation ist Näheres unter Artikel „Destillation“ gebracht (Bd. **III**, 598) und sei dahin verwiesen. Bei der Erdöldestillation handelt es sich um Zerlegung eines Gemenges vollkommen ineinander löslicher Flüssigkeiten (Kohlenwasserstoffe) durch Wärmezufuhr in Fraktionen, welche man entweder auf Grund bestimmter Anfangs- und Endsiedetemperaturen oder fortlaufend kontrollierter *spez. Gew.* des Kondensates abnimmt. In der Regel ist diese fraktionierende primäre Roherdöldestillation eine ganz unvollkommene Scheidung und (abgesehen von den bei Beginn der Destillation entweichenden Gasen) von unerwünschten Zersetzungserscheinungen begleitet, welche auch bei schonender Destillation auftreten, indem einerseits Gas auftritt, andererseits Koks entsteht, der im Rückstande verbleibt, bzw. sich als fester Koks auf den Blechen oder in den Rohren absetzt. Schon frühzeitig hat man von dem eigentümlichen, für die Destillation vorteilhaften Verhalten ineinander nicht löslicher Flüssigkeiten beim Erwärmen für die Zwecke der Erdöldestillation Gebrauch gemacht, und als nicht lösliche Flüssigkeit vor allem Wasserdampf verwendet. Es erfolgt dadurch eine Siedetemperaturerniedrigung, ein intensives Zerstäuben der Flüssigkeit, wodurch die Verdampfungsoberfläche bedeutend vergrößert wird, eine lebhafte Zirkulation, welche örtliche Überhitzungen verhindert oder vermindert, ein rasches Abtransportieren der verdampften Anteile. Da gesättigter Wasserdampf stets mechanisch Wasser mitreißt und man andererseits bei den hohen erforderlichen Temperaturen den gesättigten Dampf nur unter sehr hohem Druck verwenden könnte, arbeitet man mit überhitztem Dampf, der ein weit größeres Volum hat und bei niedriger Spannung viel geringere Wärmemengen benötigt.

Werden beispielsweise für 1 *kg* Öldestillat vom *Kp* 400° rund 300 *kg* Sattdampf benötigt, so entspricht dies bloß 12 *kg* von überhitztem Dampf von 200°.

Bei den Rohrblasensystemen spielt diese Frage eine geringere Rolle; doch gehen auch hier zahlreiche Vorschläge dahin, Dampf einzuführen, der gegebenenfalls gleichzeitig mit dem Öl überhitzt wird, u. zw. wird diese Arbeitsweise gewählt, um das Öl in möglichst turbulente Bewegung zu bringen, so daß es das Rohrsystem als Schaum verläßt.

Je höher die Siedepunkte der Fraktionen, je schwerer die Öldämpfe und je schwieriger sie daher in die Kondensationssysteme abgeleitet werden können, desto größere Dampfmengen sind erforderlich, was zu Schwierigkeiten der Kondenswasserabscheidung und zu Emulsionsbildungen führt und außerordentliche Betriebskosten für die Erzeugung aufzuwendenden Dampfes verursacht. Man begegnet diesem Übelstande, indem man speziell die höher siedenden Kohlenwasserstoffe unter Minderdruck oder Hochvakuum destilliert. Man bewirkt entweder Druck

entlastung allein auf den Kesselinhalt oder auf einen Teil des ganzen Destillationssystemes, oder man setzt, insbesondere für die Schmieröldestillation, das ganze Destillationssystem als solches unter Minderdruck oder Vakuum. Man erzielt dadurch bedeutende Siedepunktdepressionen und vermag so (zumeist unter Mitverwendung von überhitztem Wasserdampf) hochsiedende, fast unzersetzte Schmierölfraktionen überzudestillieren, was besonders für die Herstellung von Destillatzylinderölen wichtig ist.

Es gibt nun eine ganz andere Destillationsmethode, deren Tendenz der geschilderten schonenden, konservierenden diametral entgegengesetzt ist, und wobei der Endzweck Zersetzung ist. Beabsichtigt man die Bildung flüssiger Zersetzungsprodukte, so spricht man von Crackdestillation im weiteren Sinne. Sollen gasförmige Endprodukte erzeugt werden, so spricht man von pyrogener Zersetzung (Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe und Ölgasprozeß). Zur Durchführung der ersteren sind Temperaturen von rund 500° (je nach dem Druck), der letzteren weit höhere Temperaturen erforderlich. Bei der Crackdestillation sind Gas und Koks in der Regel unerwünschte Nebenprodukte, da man eine Maximalausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen (früher Leuchtpetroleum, jetzt Benzin) anstrebt. Bei der pyrogenen Zersetzung ist entweder Teer oder Gas das Hauptprodukt.

Die primäre Crackdestillation war lange Jahre eine Destillation auf Leuchtöl. Man nahm die Koksbildung als etwas Unvermeidliches mit in den Kauf und arbeitete dementsprechend; eine Arbeitsweise, die mit der Erzeugung großer Mengen von Zersetzungsgasen verbunden war. Die moderne Crackdestillation (über die apparativen Einzelheiten s. später) ist bemüht, die Koksbildung soweit wie irgend möglich einzuschränken. Was die dabei auftretenden Crackgase anlangt, hat sich die Anschauung bezüglich des Nachteils ihrer unvermeidlichen Bildung von dem Momente an geändert, wo man ihre Reaktionsfähigkeit infolge ihres Gehaltes an Äthylenkohlenwasserstoffen erkannte, so daß die Crackgase, die man früher einfach verbrannte, heute ein wertvolles Ausgangsmaterial für chemische Produkte vorstellen.

Die Crackdestillation behufs Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe spielt heute in der Erdöltechnik eine fast wichtigere Rolle als die Rohöldestillation selbst. Man führt letztere zum Teil nur durch, um zu Produkten zu gelangen, welche zur Crackdestillation geeignet sind. Während früher Leuchtöl (Kerosin) der Hauptzweck der Rohölverarbeitung war und alles übrige „Abfall“ bedeutete, mit welchem man lange Zeit nichts anzufangen wußte, ist heute die Herstellung von Benzin der Hauptzweck der Rohölverarbeitung. Die ersten Patente, welche zeigten, daß man unter bestimmten Verhältnissen durch Zersetzung schwerer Kohlenwasserstoffe leichte erhalten kann, gingen nur von dem Bestreben aus, die Leuchtpetroleumausbeute zu erhöhen (Patente von YOUNG, KREY u. s. w.). Mit der rapiden Entwicklung der Automobilindustrie und des Benzinbedarfes hat sich das Bild gänzlich verändert.

Nichts illustriert dies besser als die Statistik der Erdölverarbeitung in den Vereinigten Staaten von 1927. Nach dem amtlichen Bericht betrug der tägliche Benzinverbrauch 816000 Faß (1 Faß = 159 *l*) (14% mehr als im Vorjahre), und man erhielt aus dem Rohöl 39,9% Benzin (gegen 38,5% im Jahre 1926). Dagegen betrug die Kerosin- (Leuchtpetroleum-) Erzeugung nur noch 6,8% und ist gegen das Vorjahr um 1,1% zurückgegangen. Die Schmierölausbeute beträgt nunmehr nur noch 3,8%, dagegen jene an Gas und Heizöl 47,4%. Vom erzeugten Gesamtbenzin entfielen 59,6% auf Primär- — aus Rohöl gewonnenes — Benzin, 30,7% auf Crackbenzin und 9,7% auf Naturgasgasolin, und insgesamt wurden 330,5 Million. Faß Raffineriebenzin erzeugt, wozu 824000 Faß Naturgasgasolin kommen.

Diese Zahlen sind hier nur angeführt, um zu kennzeichnen, wie sehr die Crackdestillation heute jede andere Destillationsarbeit in den Hintergrund gedrängt hat. Über die Details der Crackarbeit selbst, welche ursprünglich nur diskontinuierlich, gelegentlich auch in Zylinderkesselbatterien kontinuierlich, heute aber vorwiegend in Rohrblasensystemen kontinuierlich durchgeführt wird, soll später eingehend berichtet werden (s. S. 552).

Die Wärmeökonomie spielt in allen Destillationsbetrieben eine ausschlaggebende Rolle. Man hat daher frühzeitig versucht, die Wärme der heißen Rückstände, dann jene der Destillate, die Abwärme der Verbrennungsgase und der heißen Kühlwässer durch geeignete Einrichtungen, insbesondere für den Destillationsbetrieb selbst, nutzbar zu machen, und hierfür Vorwärmer, Rückstandskühler, Wärmeaustauschapparate, Abgasverwertungseinrichtungen u. s. w. konstruiert.

Die rohe physikalische Scheidung nach Fraktionen, wie Rohbenzin-, Leuchtpetroleum-, Gasöl-, Schmieröldestillate u. s. w., genügte den Marktbedürfnissen schon in frühester Zeit nicht mehr; man benötigte bald Fraktionen mit engen Siedegrenzen (Benzine von bestimmten Siedegrenzen, Kerosine von bestimmten Flammpunkten, Schmieröle von bestimmten Viscositäten und Flammpunkten). Diese einheitlicheren Fraktionen wurden durch Redestillation, Rektifikation der Primärfraktionen erhalten. Bei Redestillation sondert man die Herzfraktionen, die man zu erhalten wünscht, von Vor- und Nachläufen und Rückstand. Bei Rektifikation (insbesondere von Rohbenzin) zerlegt man das Material in eine Reihe innerhalb enger Siedeintervalle übergehender Fraktionen und einen Rückstand und spricht in dem einen Falle von Redestillations-, im anderen von Rektifikationsrückstand. Man nennt ferner Konzentration oder Reduktion eine besonders für die Erzeugung von Schmierölen übliche Arbeitsweise, wonach man durch Abblasen der leichten Anteile von niedrigem Flammpunkt und geringer Viscosität den Kesselinhalt auf ein Produkt von gewünschtem Flammpunkt und entsprechender Viscosität einengt.

Während die Redestillation der schwereren Fraktionen nach den für die Rohöldestillation üblichen Methoden durchgeführt wird, dienen für die Rektifikation, insbesondere des Benzins, Einrichtungen wie Fraktioniertürme, Kolonnenapparate, deren Konstruktion derjenigen, welche in der Spiritusfabrikation üblich ist, nachgebildet ist (s. Äthylalkohol, Bd. **I**, 719, und Destillation, Bd. **III**, 613).

Kombiniert man die primäre Rohöldestillation mit der Rektifikation durch geeignete Einrichtungen (wie dies neuerdings immer mehr in Amerika geschieht, wie es aber schon vor mehr als 20 Jahren in europäischen Raffinerien üblich war), so gelingt es, direkt aus dem Rohöl scharfe Fraktionen (vorzugsweise Benzin- und Kerosinfraktionen) zu gewinnen, und es sei hier des Zusammenhanges wegen erwähnt, daß man mit dieser Operation unter Umständen auch gleich die Raffination der bezüglichen Fraktionen vereinigen kann, so daß wenigstens die leichteren Anteile des Rohöles in einem einzigen, kontinuierlichen Arbeitsgange in marktfähige Endprodukte verwandelt und die Gestehungskosten hierbei außerordentlich herabgemindert werden.

Gewisse Rohöle erfordern spezielle Arbeitsmethoden. Ohne an dieser Stelle auf die große Anzahl der bezüglichen, teils praktisch ausgeübten, teils vorgeschlagenen Methoden einzugehen, soll hier nur der schwefelhaltigen Rohöle gedacht werden, bei welchen man die Destillation mit der Entschwefelung verbindet (z. B. durch Verwendung von Kupferoxyd beim FRASCH-Verfahren), und der Vorschläge, die Destillation mit Hilfe von Gas (Naturgas, Benzingas, inerten Gasen) durchzuführen. Besondere Vorsichtsmaßregeln erfordert auch die Destillation paraffinhaltiger Öle, insbesondere wenn gleichzeitig Paraffin und Schmieröl gewonnen werden soll. Über die Einzelheiten s. später (S. 535, 573).

Allgemeines über Raffination.

Bis in die jüngste Zeit ist die Reinigung, Raffination, der nach irgend einem der geschilderten Destillationsverfahren erhaltenen Destillatfraktionen oder auch der mehr oder minder dickflüssigen Rückstände auf chemischem Wege erfolgt, fast ausnahmslos derart, daß zur Entfernung sog. schädlicher Bestandteile mit Schwefelsäure behandelt und nach Entfernung des dadurch entstandenen Säureschlammes unter eventueller Zwischenschaltung von Wasserwäsche mit Alkali, vorzugsweise Ätznatronlauge, neutralisiert wurde; unter Umständen wird bei Rohölen mit hohem Gehalt an organischen Säuren (Naphthensäuren) erst vorgelaugt und dann, wie beschrieben, behandelt.

Angesichts der vielen Nachteile der chemischen Behandlung, die sich vor allem in einem großen Chemikalienkonsum, hohen Arbeitskosten und unter Umständen sehr hohen Verlusten, sowie großer Inanspruchnahme der Apparatur und auch in

hygienischer Hinsicht durch Belästigung der Arbeiter und Schädigung der Umgebung ausdrückt, hat man sich im letzten Dezennium, soweit die Natur der Öle dies gestattet, immer mehr der sog. physikalischen Raffination zugewendet. Bei der chemischen Raffination ist besonders das Säureharz ein außerordentlich lästiges, unter Umständen fast wertloses Abfallprodukt, aus welchem die Schwefelsäure nur mit hohen Kosten regeneriert werden kann, und mehr noch führen die alkalischen Abwässer, wenn sie bei mangelhafter Arbeit in die Kanalisationen und Flußläufe gelangen, zu ständigen Klagen der Anrainer und zu Schäden der Vegetation und Fischzucht. Die physikalische Raffination, d. i. die Behandlung mit Entfärbungs-, richtiger Bleichmitteln, schränkt die chemische Raffination ein oder schaltet sie in günstigen Fällen ganz aus und macht unter Umständen die alkalische Behandlung, die besonders bei der Schmierölraffination Anlaß zu Störungen gibt, überflüssig. Die Behandlung mit diesen Entfärbungs- oder Bleichmitteln erfolgt, wenn es sich um feste Entfärbungsmittel handelt, entweder durch Filtrieren oder durch Mischen. Bei der Mischung, bei der meist möglichst fein gepulvertes Material verwendet wird, erhält man Öle von einer einheitlichen Durchschnittsfarbe, dagegen bei Filtration des zu bleichenden Öles eine Stufenleiter von Farben, bis der Ablauf die Farbe des Ausgangsmaterials zeigt und das Filter somit unwirksam geworden ist.

Beide Methoden haben Vor- und Nachteile; die Filtration, wofür man gekörntes Material verwendet, eignet sich mehr für wenig viscoses Öl, also Benzin- und Petroleumdestillat, die Mischmethode mehr für dickflüssige Öle, die aber auch entsprechend erwärmt werden. (Oder man setzt durch Verdünnung, etwa mit Benzin, die Viscosität der dickflüssigen Öle hinreichend herab und kann dann von der Filtrationsmethode Gebrauch machen.) Die grobkörnigen Entfärbungsmittel aus der Filtrationsarbeit lassen sich meist regenerieren, wobei man den Materialverlust durch Zusatz von frischem Entfärbungsmittel ersetzt. Dagegen ist die Regeneration des feinpulverigen, aus der Mischarbeit stammenden Materials schwierig, oft undurchführbar und meist nicht lohnend.

Zu den Methoden der physikalischen Raffination hat man auch jene der Behandlung der Destillate mit gewissen flüssigen Reagenzien zu rechnen; hier kommen in erster Linie flüssige schweflige Säure und verschiedene Alkohole in Betracht. Bei niedrigen Temperaturen wirkt auch die Schwefelsäure nicht chemisch, sondern als Lösemittel.

Die Verwendung flüssiger schwefliger Säure nach EDELEANU ersetzt die chemische Raffination mit Schwefelsäure; es werden gewisse Kohlenwasserstoffgruppen (ungesättigte und aromatische) herausgelöst, ohne daß sie zerstört werden. Ähnlich kann man gewisse feste Kohlenwasserstoffe (Paraffin) durch Fällung, z. B. mit Amylalkohol, Aceton u. s. w., ausscheiden. Auf die in der Analysenpraxis üblichen Methoden der Asphaltfällung ist an anderer Stelle (s. S. 518, 520) schon hingewiesen worden.

Wegen der außerordentlichen Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung der Rohöle weicht in den Einzelfällen der einzuschlagende Fabrikationsgang von diesem in großen Umrissen geschilderten kombinierten Verfahren von Destillation und Raffination wesentlich ab. Es gilt dies insbesondere für die Verarbeitung stark emulgierter Öle, denen durch Destillation nicht beizukommen ist, für stark schwefelhaltige, stark paraffinhaltige Öle u. s. w.

Zu den Schwierigkeiten, die aus der Eigenart des Roherdöles an sich ihre Erklärung finden, kommen noch die außerordentlich wechselnden Anforderungen des Marktes. Örtliche Verhältnisse, Rohölüberproduktion, technische Fortschritte bringen in den Erdölbetrieb einen beständigen Unruhefaktor, der die Erdöltechnik zwingt, sich jeweilig den oft sehr rasch und unvermutet sich ändernden Konjunkturverhältnissen anzupassen. Kein anderer Großbetrieb muß sich so rasch auf andere Endprodukte umstellen können, daher bei der Auswahl der Apparatur so sehr darauf Rücksicht nehmen und ermöglichen, einen elastischen Betrieb durchzuführen. Die moderne Raffinerie kann sich daher nicht einseitig auf eine ganz bestimmte Arbeitsmethode festlegen, es wäre denn, daß sie auf ein ganz beschränktes Produktions- und Absatzgebiet angewiesen ist.

Wenn dieser Umstand hier besonders betont wird, so geschieht dies einerseits, um dadurch die außerordentlich umfangreiche Erfindertätigkeit auf dem Gebiete der Erdölindustrie verständlich zu machen, welche die Elastizität der Methoden und Apparate immer mehr steigern soll, und andererseits, weil daraus zu ersehen ist, daß im Rahmen des Vorliegenden in großen Zügen nur das Prinzipielle der Methoden und Apparate wiedergegeben werden kann.

Rohöldestillation.

Sie umfaßt folgende Operationen: 1. Vorreinigung und Entwässerung, 2. Vorwärmung bzw. Wärmeaustausch und Abwärmeverwertung, 3. Destillation (ev. verbunden mit Entwässerung), 4. Fraktionierung, 5. Kühlung (4. und 5. ev. verbunden mit Vorwärmung), 6. Auffangen der Destillate, 7. Behandlung (und Abkühlung) des Rückstandes.

1. Vorreinigung und Entwässerung. Das zutage tretende Rohöl ist selten rein, öfters durch Bohrschmand, Salzwasser und Fremdbestandteile verunreinigt. Leichte Rohöle von geringem *spez. Gew.* und geringer Viscosität setzen schon beim Abstehenlassen auf der Förderungsstätte, gegebenenfalls unter mäßigem Erwärmen, mitgerissenes Wasser und Schlamm zum größten Teile ab. Schwieriger ist die Entwässerung bei dickflüssigen, stark teerhaltigen Ölen, und sehr bedeutende Mengen Rohöl kommen in emulgiertem Zustande an die Oberfläche und können erst durch komplizierte Verfahren entwässert werden. Ein großer Teil dieser letzteren Öle lagert jahrelang unbenutzt, weil die Entwässerung bzw. Entemulgierung sich zu teuer stellt. Ähnliche Schwierigkeiten ergeben sich bei gemischtbasischen, stark asphalthaltigen Ölen von hohem Paraffingehalt bzw. hohem Gehalt an kolloidalem Paraffin (von Erdwachscharakter), wie dies etwa beim Boryslaw-Rohöl der Fall ist. Es bilden sich dann in oft bedeutenden Mengen lästige Bodensätze, deren wirtschaftliche Aufarbeitung schwer ist.

Da für die Übernahme des geförderten Rohöles in die Raffineriebetriebe gewisse Mindestqualitätsanforderungen bestehen und es naturgemäß unwirtschaftlich ist, Wasser an Stelle von Rohöl in über das unvermeidliche Mindestmaß hinausgehender Menge zu transportieren, werden stark wasserhaltige Rohöle an der Produktionsstelle selbst entwässert. Des Zusammenhanges wegen soll aber hier die Entwässerung auf der Grube und in der Raffinerie zusammen besprochen werden. Man kann annehmen, daß eine Entwässerung auf durchschnittlich etwa 2% (Schlamm miteinbegriffen) Sache der Förderungsstätte ist und die Entfernung der restlichen 2% bereits in den Tätigkeitsbereich der Raffinerie fällt.

Man kann im allgemeinen die Entwässerungsmethoden in rein mechanische, rein physikalische und physikalisch-chemische unterscheiden. Die rein mechanischen in solche, bei denen das Rohöl sich in Ruhe, und in solche, bei denen es sich in Bewegung befindet. Im ersten Falle wird unter mehr oder minder starkem Erwärmen absitzen gelassen, das Bodenwasser abgezogen und das reine Öl, immer möglichst von der Oberfläche weg, abgepumpt. In der Raffinerie setzt sich dann dieser Vorgang fort, wobei man zweckdienlich für die Rohöllagerung mindest 3 Reservoire verwendet, so daß beständig eines in Füllung, eines im Abpumpen und das dritte im Absitzen des Inhaltes sich befindet.

Die Reinigungsmethoden, bei welchen das Rohöl sich in Bewegung befindet, umfassen in erster Linie die Filtrationsmethoden, Schüttelmethoden und das Zentrifugieren. Man hat sie in verschiedenster Weise im Großbetriebe versucht, aber mit relativ wenig Erfolg, zumal, wenn es sich um Massenaufarbeitung handelt. Mehr Erfolg haben die physikalischen Methoden, von denen jene der Entwässerung durch hochgespannten Wechselstrom (COTTRELL-Verfahren, *A. P.* 987 114/6) oder auch durch Gleichstrom erwähnt sein mögen (Gleichstromverfahren von SEIFERT und BRADY, *A. P.* 1 230 369). Unter dem Einfluß des elektrischen Stromes reihen sich die mit Öl emulgierten Wassertröpfchen gewissermaßen kettenartig aneinander, fließen zu größeren Tropfen zusammen, und diese sinken zu Boden. Man unterstützt den Vorgang zumeist dadurch, daß man die eine Elektrode ruhen läßt, während die andere sich bewegt.

Neben diesen sind in letzter Zeit die physikalisch-chemischen Methoden, schon weil sie geringere Investitionskosten erfordern, sehr in den Vordergrund getreten. Man verwendet geringe Mengen von Phenol, Naphthensäure, in Amerika unter anderen unzähligen Reagenzien, sog. Tretolite (eine Mischung von Natriumoleat-Resinat-Silicat mit Phenol, Paraffin und Wasser), u. s. w.

In Boryslaw hat sich das sog. Metanverfahren, Behandlung des emulgierten Öles unter Druck, bewährt.

Aus der großen Menge der sonstigen Vorschläge mögen erwähnt werden: Durchpressen durch eine Metallschmelze (METTA, Ö. P. 102 957), Sättigung mit Gasen: EGLOFF und MORELL (A. P. 1 559 036); hierher gehören auch die üblichen Methoden des Aussalzens mit Chlormagnesium, das Behandeln mit komprimierter Luft (O. H. BALLARD, A. P. 1 600 030), das Sedimentieren in einer Reihe flacher, auf fortschreitend höhere Temperatur erhitzter Pfannen (BOSTICK-HOMER, A. P. 1 380 863), die Verfahren der älteren DUBBS-Patente (A. P. 1 123 502, 1 135 506 u. s. w.) mit Behandlung unter Druck, die dann die Grundlage der DUBBS-Crackverfahren wurden, und zahlreiche andere kombinierte Verfahren, von denen man je nach der besonderen Art des Rohöles mit Erfolg Gebrauch macht. Jene Verfahren, bei welchen Verdampfapparate und ähnliche Einrichtungen zur Verwendung kommen, gehören schon in das Kapitel der Destillationsmethoden, bei welchen Vorwärmung und Entwässerung miteinander verbunden sind.

Man hat den Ölfeldemulsionen angesichts der mit ihrer Nichtverarbeitung verbundenen Verluste (es handelt sich um viele Millionen Faß jährlich) in jüngster Zeit in Amerika besondere Aufmerksamkeit geschenkt, s. hierüber DOW, Oilfield emulsions Bull. 250 BUREAU OF MINES.

2. Vorwärmung bzw. Wärmeaustausch und Abwärmeverwertung. In der Natur der Rohöldestillation liegt es, daß mit zunehmender Siedetemperatur der Fraktionen die in den Rauchkanal abziehenden Abgase immer heißer werden, sofern man diskontinuierlich arbeitet, bzw. bei kontinuierlicher Arbeit mit einer gewissen Durchschnittstemperatur in den Kamin entweichen. Die Kondensation der Fraktionen, besonders jener, die unter Zuhilfenahme von Wasserdampf übergetrieben worden sind, benötigt bedeutende Wassermengen, an welche die latenten Verdampfungswärmen der Kohlenwasserstoff-Fraktionen und des Wasserdampfes abgegeben werden, und der mehrere 100° heiße Rückstand führt ebenfalls bedeutende Wärmemengen mit sich.

Die Bestrebungen, diese großen Mengen an Abwärme, welche den Nutzeffekt älterer Destillationsanlagen außerordentlich ungünstig beeinflußt haben – man erzielte höchstens einige 30%, meist viel weniger –, nutzbar zu machen, reichen in die Anfänge der Destillationspraxis überhaupt zurück. Man hat zuerst in die Rauchgaskanäle Dampfüberhitzer eingebaut, später auch Röhrenkessel, durch welche man das Beschickungsmaterial für die Destillation vorwärmte, und hat den Rückstand, nicht direkt in die hierfür vorgesehenen Gefäße (Teermontejus) abgelassen, sondern durch in Wasser eingebettete Kühlschlangen.

Schon frühzeitig hat man das einlaufende Rohöl derart vorgewärmt, daß man die vom Kessel wegführende Geistrohrleitung mit einem Mantelrohr versah, durch das das Rohöl fließt, und hat auch die heißen Abwässer der Kühlstöcke vorzugsweise für die Speisung des Dampfkesselwassers verwendet, gelegentlich auch zur Vorwärmung des Rohöls in Schnellstromapparaten.

Man ist dann vor allem auf die Verwertung der Wärme der Destillate übergegangen und hat an Stelle des Wassers zur Abkühlung der Destillate Rohöl verwendet, woraus sich die verschiedenen Vorwärmer-Konstruktionen entwickelt haben. In ähnlicher Weise wurde auch die Rückstandswärme ausgenutzt. Die Kombination von Destillat- mit Rückstandsvorwärmer führt zum sog. Doppelvorwärmer (M. SINGER und PH. PORGES, D. R. P. 126 445), wie ein solcher aus Abb. 289 ersichtlich ist.

Die Kombination von Vorwärmapparaten mit Destillierkesseln erhöht die Leistungsfähigkeit der Anlagen, schont die Kessel und verringert die Brennmaterialkosten bedeutend. Die Einzelheiten der Vorwärmapparaturen werden später (vgl. Abb. 289/290) besprochen. Hier sei nur bemerkt, daß die Kombination von Destillierapparaten zu kontinuierlichen Batterien, die ihrerseits wieder mit Vorwärmerbatterien zusammengebaut werden, es ermöglicht hat, außerordentlich leistungsfähige Anlagen zu schaffen, weil in dem ersten Kessel der Batterie nicht nur entwässertes, sondern auf 150° und mehr vorgewärmtes Rohöl eintritt, so daß alle Benzinfraktionen bereits in der Vorwärmbatterie erzeugt und aus dieser abgenommen werden.

Muß Rohöl kalt und wasserhaltig in intermittierend arbeitende Kessel gefüllt werden, so wird vorsichtig erwärmt, bis ein lebhaftes Poltern des Kesselinhaltes das beginnende Verdampfen des Wassers anzeigt; man stellt dann, um etwaige Siedeverzüge zu vermeiden, welche oft den ganzen Kesselinhalt in wenigen Minuten zum Überlaufen bringen (Spucken), das Feuer gänzlich ab oder dämpft es und zieht nach einiger Zeit das sich am Kesselboden sammelnde Wasser durch den Ablaßhahn ab, worauf dann nach völliger Entwässerung wieder weiter gefeuert wird. Dieses zeitraubende Verfahren entfällt, wenn entwässertes und vorgewärmtes Rohöl in den Kessel gelangt.

Bei den modernen Systemen, bei welchen der Destillier- bzw. Heizapparat mit Dephlegmatoren und Fraktionierkolonnen verbunden wird, wird die Destillatwärme dadurch ausgenutzt, daß das Frischöl über die Dephlegmatoren bzw. Fraktioniertürme oder Kolonnen läuft und so in direkte

Berührung mit den diese Apparate von unten nach oben durchströmenden Destillatdämpfen kommt. Diese geben nach Maßgabe der Geschwindigkeit u. s. w. einen Teil ihrer Wärme ab, wobei sie sich hier auch zum Teile kondensieren (Dephlegmatorablauf, Rückflußkondensat) und in den Kessel nicht reines Rohöl, sondern ein Gemenge von letzterem mit Rückflußkondensat oder Dephlegmatorablauf gelangt. Durch diese Maßnahmen erfolgt nicht nur eine Vorwärmung und je nach Temperatur auch mehr oder minder weitgehende Entbenzinierung des Rohöles, sondern auch eine Regelung der Beschaffenheit der Fraktionen bzw. der Schärfe der Fraktionierung.

Bei Verwendung von Rohrblasen spielt innerhalb gewisser Grenzen der Wassergehalt des Beschickungsmaterials keine allzugroße Rolle, ist im Gegenteil unter Umständen erwünscht, weil dadurch der Flüssigkeitsstrom beschleunigt und die gewünschte Wirbelbewegung (Turbulenz) hervorgerufen wird.

3. Destillation (ev. verbunden mit Entwässerung). Man kann im großen und ganzen zwischen der Destillation paraffinfreier und paraffinhaltiger Rohöle unterscheiden, bezüglich beider zwischen solchen mit geringem oder mit hohem Asphaltgehalt. Darnach richten sich Apparatur und Arbeitsmethode. Hierzu kommt noch die Neigung der Öle zu Koksbildung und die Brauchbarkeit zur Herstellung von Benzin durch Cracken. Lokale und allgemeine Marktverhältnisse spielen eine so ausschlaggebende Rolle, daß man, wie schon an anderer Stelle erwähnt, ein allgemein gültiges Schema für die Durchführung der Destillation nicht geben kann.

Ganz leichte benzinreiche, dann meist auch paraffinarme oder paraffinfreie Rohöle lassen sich bis auf einen ganz geringen und meist durchscheinenden Rückstand ohne jede Koksbildung abdestillieren. Bei gewissen lichten Rohölen erhält man einen Rückstand, der bei grünlicher Fluorescenz im durchscheinenden Licht rot ist und den man leicht aufhellen kann und vorzugsweise auf Schmieröle verarbeitet. Paraffinhaltige Rohöle mit mittlerem Paraffingehalt, nach Art der pennsylvanischen Öle, destilliert man entweder primär, ohne besonders weitgehende Fraktionierung, auf Koks, wobei die einzelnen Fraktionen hinterher raffiniert bzw. fraktioniert werden. Benzinarme und asphaltreiche Rohöle sind oft nur nach Abblasen (topping, skimming) der leichten Anteile (Benzin und etwas Kerosin) als Heizöle und ev. zur Asphaltfabrikation verwendbar oder müssen wegen ihres Schwefelgehaltes oder der Schwierigkeit der Herstellung brauchbarer Schmieröle besonders verarbeitet werden; auch werden sie vercrackt.

Zwischen den paraffinbasischen Ölen vom Typus der pennsylvanischen und den asphaltischen vom Typus der californischen liegen die gemischtbasischen Öle, welche Paraffin und Asphalt enthalten, wie dies bei Mid-Kontinent-Ölen, galizischen und rumänischen Ölen der Fall ist. Die russischen Öle nehmen insofern eine gesonderte Stellung ein, als die eigentlichen Baku-Öle paraffinfrei und besonders geeignet zur Herstellung kältebeständiger Schmieröle sind, während Öle anderer Herkunft, z. B. von Grosny u. s. w., paraffinhaltig sind und andere wieder außerordentlich hohen Teer- und Asphaltgehalt aufweisen, der sie nur zur Verwendung als Heizöl in abgeblasenem Zustande oder nach Herabminderung ihrer Viscosität durch leichtes Cracken verwendbar macht.

Während heute in den amerikanischen Raffinerien das Hauptendprodukt Benzin ist, die Leuchtölausbeute ganz zurückgedrängt und die an Schmieröl auf das Mindestmaß beschränkt wird, gilt für die europäischen Raffinerien noch das Bestreben, eine möglichst hohe Ausbeute an Schmieröl und Paraffin zu erzielen, und man beginnt erst in jüngster Zeit die amerikanischen Crackverfahren einzuführen, um Rückstände oder Zwischenöle in Benzin zu verwandeln.

Angesichts der von augenblicklichen Marktverhältnissen außerordentlich abhängigen Verschiedenheit der Destillationsmethoden (wobei von der der Rohöle ganz abgesehen werden soll) empfiehlt es sich, im nachfolgenden, ehe in Einzelheiten der Apparaturen selbst eingegangen wird, die Richtlinien der hauptsächlichsten Verarbeitungsmethoden in knappen Umrissen hervorzuheben.

Es ist verfehlt, wie dies verschiedentlich versucht wird, amerikanische von russischen, galizischen, rumänischen u. s. w. Methoden zu unterscheiden, weil heute in all diesen Ländern Rohöle zur Verarbeitung gelangen, welche ganz verschiedenartig zusammengesetzt sind, so daß beispielsweise pennsylvanische Öle ganz anders als Texasöle aufgearbeitet werden müssen.

Benzinreiche, paraffinarme Öle. Man zerlegt in der Regel in Rohbenzin- (unterteilt in leichtes und schweres) Destillat, Leuchtpetroleumdestillat, erhält auch Zwischenöle und einen mehr oder minder hellgefärbten Rückstand, der zumeist Schmierölcharakter hat und in verschiedener Weise chemisch oder physikalisch oder kombiniert raffiniert wird.

Benzinarme, asphaltreiche Öle. Diese werden in der Regel, da sie im Gegensatz zu den eben genannten nur sehr wenig Destillat, dagegen sehr viel Rückstand geben, abgeblasen; der Rückstand wird als Heizöl verwendet oder im Falle besonderer Eignung zur Asphaltfabrikation herangezogen.

Paraffinhaltige Öle mit mittlerem Benzingehalt. Diese werden in der Rohöldestillation auf Rohbenzin, Rohpetroleumdestillat, Zwischenöldestillat zerlegt; der paraffinhaltige Rückstand wird behufs weiterer Destillation in Destillierkessel gebracht, aus denen man das paraffinhaltige Destillat (meist unterteilt in leichtes und schweres) durch Destillation unter Zuhilfenahme von Dampf und Minderdruck oder Vakuum (um die Schmierölanteile nicht zu zerstören) gewinnt. Hierbei ist zu bemerken, daß die ursprüngliche amerikanische Praxis von der europäischen insofern abweicht, als man in Amerika, behufs besserer Krystallisation des Paraffins aus dem paraffinhaltigen Destillat, eine Art leichter Zersetzungsdestillation durchführt, indem man nach Abdestillieren von Benzin und Petroleum unter Zurückdämmung des Feuers langsam weiterdestilliert und so ein gering zersetztes Destillat erhält (wobei man aber den Schmierölcharakter nicht all zu sehr zerstört hat). Neuerdings kommt man von dieser Arbeitsmethode immer mehr ab.

Die paraffinhaltigen Destillate wandern dann, gegebenenfalls nach Vorreinigung, in die Paraffinfabrik und werden nach Entparaffinierung als paraffinfreie Destillate weiter auf Schmieröle destilliert.

Paraffinhaltige Öle mit mittlerem Asphaltgehalt. Bei diesen Rohölen wird ein kombiniertes Verfahren eingeschlagen. Man erhält nach Abtreiben von Benzin und Petroleumdestillat einen paraffin- und asphalthaltigen Rückstand, der in der Schmieröldestillation bzw. an und für sich weiter destilliert wird. Hierbei soll sowohl möglichst alles technisch aus dem Rohöl gewinnbare Paraffin, aber auch möglichst viel Schmieröl erhalten werden, weswegen man zur Schonung des Schmierölcharakters im Vakuum und unter Zuhilfenahme von überhitztem Wasserdampf destilliert und möglichst dafür Sorge trägt, daß ein Rückstand bleibt, welcher kein Paraffin mehr oder nur Reste enthält, was eben nur durch Vakuumdestillation erzielbar ist.

Während bei der obenerwähnten leichten Zersetzungsdestillation, wie sie für pennsylvanisches Öl üblich war, ohne Dampf gearbeitet wird, erhält man bei der in Rede stehenden Destillationsmethode viel viscosere, an kolloidalem Paraffin relativ reiche Destillate, und da auch das im Rohöl vorhandene Paraffin weniger zersetzt als bei der Zersetzungsdestillation ins Destillat gelangt, ein Paraffin mit wesentlich höherem *Schmelzp.*

Wie weit man bei diesen, hier erwähnten verschiedenartigen Destillationsmethoden die Fraktionen unterteilt, hängt von bestimmten jeweiligen Tendenzen in bezug auf die Herstellung von Fertigprodukten ab.

Auf die Schärfe der Fraktionierung wird heute, besonders in den amerikanischen Raffinerien, wesentlich mehr Gewicht gelegt, als dies noch vor kurzem der Fall war. Das Bestreben geht dahin, möglichst direkt aus dem Rohöl Fraktionen (insbesondere von Benzin und Leuchtöl) zu erhalten, welche ohne weiteres raffinierfähig sind und keiner Redestillation bedürfen. Letztere läßt sich bei den sog. Zwischenölfraktionen, sofern sie noch wesentliche Mengen Schmieröl enthalten, deren Gewinnung von Wert ist, nicht vermeiden. Aber auch hier kann durch scharfe Fraktioniereinrichtungen an Redestillationskosten bedeutend gespart werden.

Um dieses der Übersichtlichkeit wegen möglichst allgemein gehaltene Bild der verschiedenen Verarbeitungsmethoden zu vervollständigen, soll noch die Zylinderölherstellung erwähnt werden. Gewisse Rohöle geben, besonders bei Vakuumdestillation, als letztübergehende hinreichend schwere Destillatfraktionen, welche vermöge ihres Flammpunktes und ihrer Viscosität (s. später) für Zylinderöle brauchbar sind (Destillatzylinderöle). Andere Rohöle, hierzu gehören besonders pennsylvanische Provenienzen, geben, wie schon erwähnt, relativ licht gefärbte, wenig asphalthaltige Rückstände, welche raffiniert bzw. filtriert auf Zylinderöle verarbeitet werden (Rückstandszylinderöle). Ist der Asphaltgehalt von zur Zylinderölfabrikation geeigneten Rückständen zu groß, so ergeben sich bei Raffination unter Umständen zu große Verluste, weswegen solche Rückstände, ev. mäßig raffiniert, auf dunkle Zylinderöle verarbeitet werden.

Bei der Destillation paraffinhaltiger Rohöle ergibt sich nach Abdestillieren der paraffinhaltigen schweren Destillate ein Rückstand, der neben nichtüberdestilliertem Paraffin mehr oder minder erhebliche Mengen Koks und Asphalt enthält. Da er in dieser Form schwer verwertbar ist, wird er der Koksdestillation (früher Crackdestillation genannt) unterworfen. Diese erfolgt in noch zu beschreibenden Apparaten, unter Umständen unter Zuhilfenahme von Dampf, zum Zwecke, das

letzte Paraffin (dessen Verarbeitung allerdings schwierig ist) herauszudestillieren und den dicken Teer auf ein paraffinhaltiges Crackdestillat zu zersetzen, welches man in der Regel nach entsprechender Vorbehandlung redestilliert, um nur die hinreichend paraffinhaltigen Herzfraktionen in die Paraffinfabrik zu schicken. Als Kesselrückstand bleibt Koks.

Bei Destillation paraffinfreier Rückstände erhält man sog. Ölgoudron (eigentlichen Asphalt), der als solcher in seinen verschiedenen Abstufungen Endprodukt ist.

Bei der üblichen Rohöldestillation treten gegen Schluß der Destillation schmierige, hochstockende Massen, die sog. roten Schmieren, auf. Es mag hier schon erwähnt werden, daß man durch geeignete Einrichtungen dafür Sorge trägt, daß sie nicht in die Kühlschlangen gelangen, sondern vorher entfernt werden. Sie enthalten hochmolekulare Kohlenwasserstoffe (Chrysen, Cracken u. s. w.), treten aber nicht auf, wenn man die Destillation rechtzeitig unterbricht bzw. wenn man, wie dies bei den modernen Anlagen der Fall ist, Rohöl- und Schmieröldestillation direkt miteinander kombiniert

Die Rohöldestillation ist fast stets mit Bildung von Zersetzungsprodukten verbunden, als welche Gas einerseits, Koks andererseits auftreten. Wie weit diese Zersetzung geht, hängt, abgesehen vom Charakter des Öles, auch von der Apparatur und der Arbeitsweise ab.

Je größer die Strömungsgeschwindigkeit des Öles ist, desto geringer ist die Möglichkeit zu lokalen Überhitzungen, die die Koksbildung bzw. -abscheidung beschleunigen. Destillation mit Dampf setzt die Koksbildung herab, desgleichen naturgemäß infolge Erniedrigung der Destillationstemperatur Arbeit im Vakuum. Vollkommen zu vermeiden ist die Koksbildung in der Regel nicht. Bei den modernen Rohrblasen ist sie vermöge der außerordentlich großen Durchflußgeschwindigkeit, insbesondere seit man die Wärmezufuhr an die Rohre wesentlich vervollkommnet hat, auch bei sonst stärker zur Koksbildung neigenden Ölen sehr gering.

Die Zersetzungsgase wurden auch in sonst gut eingerichteten Raffinerien lange Zeit höchstens für Heizzwecke in Anspruch genommen. Sie enthalten je nach dem Benzingehalt des verarbeiteten Rohöles mehr oder minder viel leichtflüchtige Benzine, welche man durch geeignete Wascheinrichtungen entfernt. Ferner sind, je nach Ausgangsmaterial, darin mehr oder minder große Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe vorhanden, die heute (s. Crackgase) als Ausgangsmaterial für chemische Produkte großes Interesse haben.

Vermöge ihres hohen Calorienwertes sind die Zersetzungsgase für Motorenbetrieb besonders geeignet, desgleichen für Verheizung. Sie werden in Rohrsystemen gesammelt und in Gasbehältern aufgestapelt und von da ihrer Verwendung zugeführt.

4. Fraktionierung. Sie erfolgt entweder grob in Hauptfraktionen, die dann durch Redestillationen in Endfraktionen verwandelt werden, oder bei entsprechenden Einrichtungen gleich hinreichend scharf, um die Redestillation zu vermeiden.

Aus der Beschreibung der Apparaturen wird hervorgehen, daß es gelingt, die Fraktionierung durch Kombination mit Dephlegmation, Vorwärmung bzw. durch Verwendung besonderer Fraktioniertürme, Kolonnen, außerordentlich scharf durchzuführen; man hat für diesen Zweck heute Kontrollapparate, welche die Schärfe der Fraktionierung regeln (durch Veränderung der Menge der Kühlflüssigkeit, des Rückflaufes u. s. w., die wieder auf die Temperatur der abziehenden Dämpfe einwirken).

Bei der groben Fraktionierung enthalten die einzelnen Fraktionen höhere bzw. leichter siedende Anteile als die gewünschte Herzfraktion. Mit diesem Umstande sind Nachteile verknüpft, welche sich, abgesehen von den notwendigen Redestillationskosten, besonders im Raffinationsbetriebe zeigen; es kann daher auf scharfe Fraktionierung nicht genug Gewicht gelegt werden.

5. Kühlung (sowie Fraktionierung, eventuell verbunden mit Vorwärmung). Es ist schon erwähnt worden, daß die Vorwärmung unter Zuhilfenahme von Rohöl gleichzeitig Destillatkühlung bedeutet. Wo man im Wege der Vorwärmung die latente Verdampfungswärme der Destillate an das Rohöl überleitet, wird die Nachkühlung der in der Regel noch immer zu heißen Destillate durch Wasserkühlung bewerkstelligt und das Destillat auf zumindest Normaltemperatur abgekühlt.

Des Zusammenhanges wegen mag erwähnt werden, daß, ähnlich wie heute noch in der Schmieröldestillation üblich, auch in der Rohöldestillation sehr viel von Luftkühlung in verschiedenster Ausführungsform Gebrauch gemacht wurde. Sie bedeutet aber naturgemäß, in welcher Form immer, eine nur unter ganz besonderen Voraussetzungen zulässige Wärmeverschwendung.

Unter Umständen spielt der Kühlwasserbedarf an und für sich eine wichtige Rolle, besonders dann, wenn das Kühlwasser von schlechter Beschaffenheit ist und die Kühlapparate durch Kesselsteinabsatz bald in ihrer Wirksamkeit leiden. Man

trachtet daher, unter allen Umständen den Kühlwasserbedarf möglichst herabzudrücken, und kann dies durch Verwendung von Wärmeaustauschapparaten, durch Rückkühlung des gebrauchten Kühlwassers, welches dann naturgemäß immer weniger Kesselstein absetzt, erreichen.

6. Auffangen der Destillate. Über die bezügliche Apparatur folgen später (s. S. 541) die notwendigen Angaben. Hier soll nur betont werden, daß das Auffangen der Destillate unter Verschluß erfolgen soll, bei Benzin und Leichtpetroleum nicht nur wegen der mit der Verdunstung verbundenen Feuersgefahr und des durch Verdunstung entstehenden Verlustes, sondern auch, weil die Destillate, wenn sie bei Wassermangel, der sich oft in den Sommermonaten einstellt, zu heiß ablaufen, durch den Sauerstoff der Luft leiden und ihre Raffination kostspieliger wird. Da heute noch zum sehr großen Teile das Auffangen der Destillate unter Kontrolle des *spez. Gew.* des Ablaufes erfolgt (obwohl man immer mehr dazu übergeht, die Siedepunktstemperaturen als richtunggebend für die Fraktionierung anzusehen), müssen die entsprechenden Vorkehrungen getroffen sein, diese fortlaufende Kontrolle anstandslos durchzuführen. Die modernen Destillationen verwenden automatische Apparate, welche zumindest die Temperaturkontrolle unabhängig von der Bedienungsmannschaft ermöglichen.

7. Behandlung und Abkühlung des Rückstandes. Diesbezüglich im Anschluß an das Gesagte nur soviel, daß man darauf Rücksicht zu nehmen hat, daß heißer Rückstand an der Luft sich entzündet bzw. durch Vermischung der Dämpfe des heißen Rückstandes mit Luft bei entsprechendem Mischungsverhältnis schwere Explosionen entstehen. Man trifft daher entweder Maßnahmen, welche ermöglichen, den Rückstand unter seine Entzündungstemperatur abzukühlen (Rückstandskühler), oder, wo solche fehlen, den Zutritt von Luft fernzuhalten. Auch muß man, was nebenbei erwähnt sei, strenge darauf achten, daß die Rückstandsgefäße kein Wasser enthalten, weil dadurch entstehender Siedeverzug ebenfalls zu Explosionen führt.

Im nachfolgenden mögen nunmehr die verschiedenen Arten der für die Rohöldestillation üblichen Apparaturen in ihren Haupttypen beschrieben werden.

Apparate für die Rohöldestillation.

1. Für Vorreinigung und Entwässerung. Das einfache Absitzenlassen erfolgt auf der Förderstätte in kleinen Zwischengefäßen, aus welchen man in die eigentlichen Lagergefäße überpumpt, in der Raffinerie in den Lagergefäßen. Unter allen Umständen vermeidet man, daß in die Destillierapparate feste Bestandteile kommen, welche zu Überhitzungen der Bleche oder Verstopfungen der Rohre führen. Gelöste Salze wirken nach Entfernung des Wassers außerordentlich schädlich, vor allem Chlormagnesium, das Salzsäure abspaltet.

Die aus der Teerdestillation bekannte Methode der Entwässerung im Wege des Erhitzens in Rohrschlangen wird auch in der Erdölindustrie für stark emulgierte Öle angewendet. Erhitzt man auf etwa 150° und läßt in eine Verdampfkammer oder eine Blase treten, so wird alles Wasser, eventuell auch etwas Leichtöl, verdampft. Für die meisten Fälle genügt im Raffinierbetriebe das allmähliche Anwärmen, wie dies durch die Vorwärmapparate geschieht. Die Methoden der elektrischen Entwässerung sind naturgemäß (es handelt sich hier oft um Öle mit 60–90% Wasser) auf den Grubenbetrieb beschränkt. Um die zerstörende Wirkung abgespaltenen Chlors auf die Kühlrohre zu paralysieren, wird neuerdings Ammoniak mit in die Dämpfe eingeführt. Die aus den Absitz- oder Destillationseinrichtungen abgezogenen Wässer sind Emulsionen fester kolloidaler Mineralbestandteile mit festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen und Wasser. Es sei hier schon erwähnt, daß man sie in verschiedener Weise aufarbeitet, durch Erhitzen, ev. unter Druck, durch Verdünnen mit Ölen, welche in der Wärme die asphaltigen und wachsartigen Kohlenwasserstoffe lösen, so daß sich das Wasser absetzt, durch Behandlung mit Abfallsäure u. s. w.

2. Apparate für die Vorwärmung bzw. den Wärmeaustausch und die Abwärmeverwertung. Die Apparate beziehen sich auf Rückgewinnung eines möglichst großen Anteiles der in den Destillatfraktionen und im Rückstande mitgeführten Wärmemengen und auf teilweise Wiedergewinnung der Wärme der heißen Verbrennungsgase.

Für die Wiedergewinnung der letzteren kommen die aus der Wärmetechnik bekannten Apparaturen in Betracht, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann: Einbau von Dampfüberhitzern in den Rauchkanal unmittelbar vor Eintritt in den Schornstein oder von Ölvorwärmern, Rezirkulation der heißen Gase, was neuerdings vielfach zur Regulierung der Feuerung geschieht. Kontrolleinrichtungen zur Zugregelung und des Kohlensäuregehaltes der Rauchgase, Automatisierung der Feuerungen u. s. w.

Die Wärme der Destillate wurde ursprünglich durch Luftkühlung bzw. durch die einfache Methode der Wasserkühlung aufgenommen. In den bereits früher angegebenen Destillatvorwärmern, bei denen das Rohöl als Kühlmittel verwendet wird, geben die Dämpfe an dieses die latente Verdampfungswärme und einen Teil ihrer fühlbaren Wärme ab. Destilliert man mit Wasserdampf, so wird auch ein Teil seiner Wärme an das Rohöl abgegeben. Den Destillatvorwärmer selbst konstruiert man prinzipiell als Destillierkessel mit indirekter Heizung durch ein Schlangensystem,

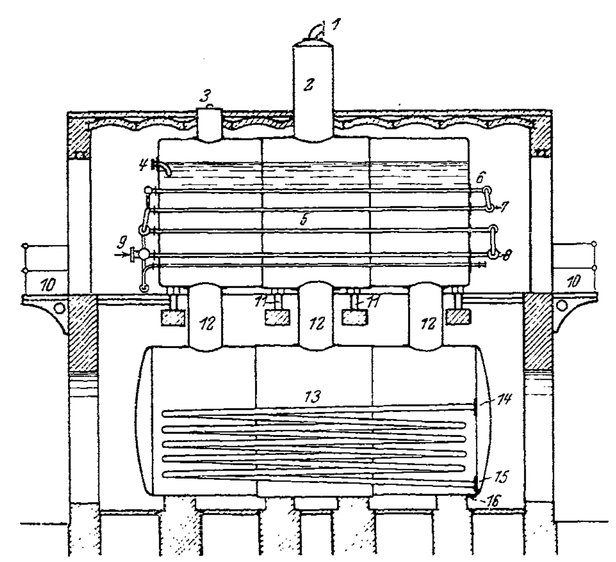


Abb. 289. Doppelvorwärmer.
1 Destillatstutzen; *2* Dom; *3* Mannloch; *4* Füllstutzen; *5* Durch Verteiler vorn und hinten verbundene Destillatröhren; *6* Stopfbüchsen (Dilatationsseite); *7, 8* Austritt der Fraktionen; *9* Dampfeintritt; *10* Bedienungspodeste; *11* Kesselfüße; *12* Verbindungsstutzen; *13* Rückstandsschlangen; *14* Rückstandseintritt; *15* Rückstandsaustritt; *16* Wasserablaß.

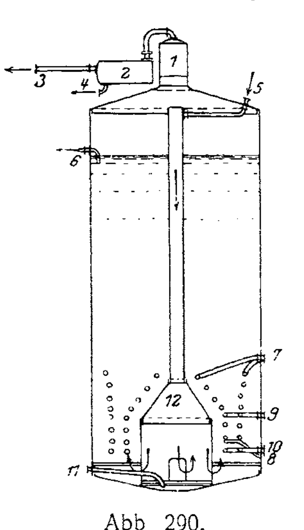


Abb 290. Zentralvorwärmer.
1 Dom; *2* Dephlegmator; *3* Gasaustritt; *4* Flüssigkeitsaustritt; *5* Öleintritt; *6* Ölaustritt; *7* Dampfeintritt; *8* Dampfaustritt; *9* Rückstandseintritt; *10* Rückstandsaustritt; *11* Wasserablaß; *12* Trommel.

welches sich vom Dämpfeeintritt gegen Kondensatablauf zu allmählich verjüngt. Nimmt man an geeigneten Stellen des Rohrsystems das bis dahin erzeugte Kondensat ab, so erhält man Fraktionen, welche man gesondert auffängt. Der abfließende Rückstand wärmt in gleicher Weise das Rohöl vor. Aus der Kombination der beiden Apparaturen ergibt sich der Doppelvorwärmer (Abb. 289).

3. Eigentliche Destillationsapparate. Sie umfassen: Füllapparate (Fülltürme), Pumpanlagen (Füllpumpen) und die eigentlichen Destillierapparate.

Als Fülltürme, wie solche im diskontinuierlichen Betriebe zum Füllen der Kessel verwendet werden, dienen auf hohen Mauersockeln oder Gerüsten montierte eiserne Behälter, welche jeweils mindestens den Inhalt eines Kessels fassen und das nötigenfalls hier nochmals mit Hilfe von Dampfschlangen entwässerte Rohöl durch eigenes Gewicht direkt dem Kessel zuführen. Füllen mit der Pumpe wird tunlichst vermieden.

Bei kontinuierlichen Systemen ersetzt man den Füllturm durch sog. Zentralvorwärmer, wie ein solcher in Abb. 290 dargestellt ist. Es ist im Prinzip ein Doppelvorwärmer von derartiger Höhe, daß aus einem seitlich oben angebrachten

Stutzen (*6*) das vorgewärmte Rohöl in den ersten Kessel bzw. ersten Vorwärmer der Batterie überlaufen kann, wenn frisches Rohöl durch den Seitenstutzen (*5*) des Vorwärmers, entsprechend der Menge des von der Destillation stündlich verarbeiteten Rohöles, zugepumpt wird.

Die eigentlichen Destillierkessel sind ursprünglich Gußkessel oder schmiedeeiserne stehende Blasen gewesen und waren jenen der Teerdestillation nachgebildet. Man ging dann zu stehenden zylindrischen Blasen über, welche Dosenform hatten und durch eine Anzahl im Kreise verteilter Feuerungen beheizt wurden, oder zu sog. Waggonkesseln, welche gewellten Boden besaßen, mit nebeneinander angeordneten Feuerungen. All diese Typen haben nur mehr historisches Interesse.

Der moderne Zylinderkessel hat vernietete oder verschweißte Mantelbleche, die den Zylinder bilden, beiderseits abgeschlossen durch bombierte Stirnböden, wie dies aus Abb. 291 ersichtlich ist.

Die Boden(Feuer)bleche werden möglichst aus einem Stück hergestellt, damit möglichst wenig Nietreihen im Feuer liegen, und von erheblicher Blechstärke (Panzerbleche). Solche Kessel sind entweder durch „Pratzen" entsprechend im Mauerwerk verankert, sie hängen an ihnen oder sitzen auf solchen oder, um bessere Ausdehnung („Arbeiten") zu ermöglichen, auf Kesselfüßen.

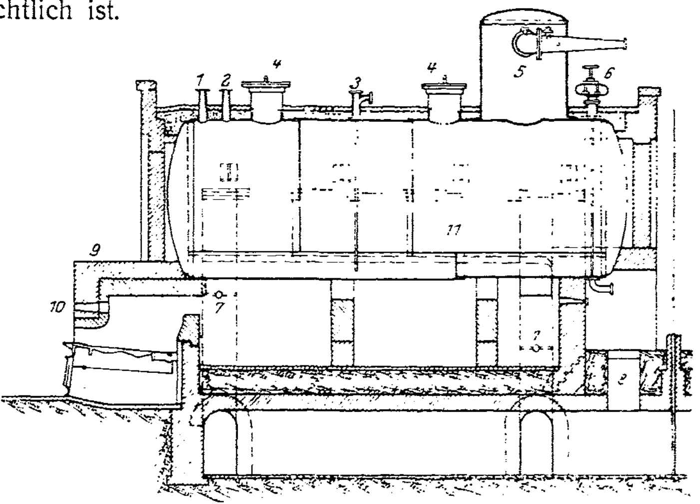


Abb. 291. Petrolblase (Zylinderkessel) mit Einmauerung (Längsschnitt). Decke mit Schutt und Ziegelpflaster.

1 Schwimmerstutzen; 2 Dampfstutzen; 3 Füllstutzen; *4* Mannloch; 5 Dom; *6* Ablaß; *7* Rauchschieber; *8* Einsteigeloch; *9* Vorfeuerung; *10* Schauloch; *11* Längsseitenzüge.

Der gewöhnliche Unterfeuerungskessel hat naturgemäß eine durch den Flüssigkeitsstand im Innern regulierte Maximalheizfläche. Zu Beginn der Destillation werden sowohl Seitenbleche wie Kesselboden geheizt; sinkt das Flüssigkeitsniveau, so müssen die Seitenzüge ausgeschaltet werden, was durch Rauchschieber geschieht. Der Nutzeffekt solcher Kessel ist daher gering, stellt sich wohl etwas besser bei kontinuierlichem Betriebe, weil hier der Flüssigkeitsstand in allen Kesseln konstant bleibt.

Einen wesentlichen Fortschritt bedeutete die Umgestaltung des unterfeuerten in innen gefeuerte Kessel, nach Art der in der Dampfkesseltechnik bekannten CORNWALL-Kessel, ursprünglich mit glatten, später mit gewellten Flammrohren.

Man baut solche Kessel, s. Abb. 292, mit zwei und auch mehr Flammrohren und setzt, im Falle nur ein Flammrohr verwendet wird, dieses exzentrisch.

Ein Nachteil der Flammrohrkessel ist, daß die Flammrohre eine gewisse Mindestmenge an Füllflüssigkeit bedingen, weil sie immer zuverlässig von Flüssigkeit benetzt sein müssen; dies verlangt genaue und stets verläßliche Kontrolleinrichtungen (Flüssigkeitsstände oder Schwimmer). Ein weiterer Nachteil ist, daß bei starker Koksbildung die Flammrohre oft gereinigt werden müssen und der unterhalb der Flammrohre sich absetzende Koks schwer entfernt werden kann. Im kontinuierlichen Betrieb fällt naturgemäß ein Teil dieser Nachteile weg, und die Vorzüge der Innenfeuerung, vor allem in bezug auf erhöhte Wärmeökonomie, machen sich geltend.

Abb. 292. Zweiflammrohrblase.

1 Zarge; *2* Winkel; *3* Winkelring; *4* Boden; *5* Knotenblech; *6* Flammrohr; *7* Mannlöcher; *8* Dampfstutzen; *9* Füllstutzen; *10* Schwimmerstutzen; *11* Reservestutzen; *12* Destillatablauf im Dom; *13* Ablaß; *14* Probehähne mit *15* Standrohr.

Zahlreiche Vorschläge gehen dahin, die Wärmezufuhr statt durch Verbrennungsgase in anderer Weise durchzuführen. Hierher gehören jene der Verwendung von überhitztem Wasser, über-

hitztem Dampf und geschmolzenen Metallen, für welch letzteren Zweck in der Regel Blei vorgeschlagen wird.

Die immer mehr zur Verwendung gelangenden Rohrblasen, Abb. 293, haben gegenüber den unterfeuerten oder innengefeuerten Zylinderkesseln außerordentliche Vorteile. Ursprünglich in der Teerindustrie zur Entwässerung dienend, finden sie neuerlich in der Erdölindustrie steigende Anwendung.

Ihr Hauptvorteil liegt in der wesentlich gesteigerten Wärmeökonomie und der außerordentlichen Erhöhung der Leistungsfähigkeit bei geringer Brandgefahr. Ursprünglich waren sie mehr für schwach benzinhaltige Rohöle, wie die californischen, gedacht, also zum Abblasen relativ geringer Destillatmengen, während der Rückstand Endprodukt war. Später mit Ausbildung der verschiedenen Crackverfahren haben sie insbesondere in der Cracktechnik festen Fuß gefaßt.

Schwierigkeiten ergaben sich bei den ersten Ausführungen durch Koksbildung und durch ungleiche Wärmeverteilung sowie durch Verwendung nicht hinreichend hitzebeständigen Materials. Über diese Übelstände ist man hinweggekommen. Heute kann man durch hinreichende Geschwindigkeit die Koksabscheidungen auf ein Minimum herabsetzen; sie beschränken sich zumeist auf die letzten Rohre oder Rohrreihen. Man hat ferner durch geeignete Führung der Verbrennungsgase und insbesondere durch vorzugsweise Verwendung der strahlenden Wärme an Stelle jener der direkten Wärmeübertragung durch Leitung eine sehr gleichmäßige Wärmeverteilung über die Rohre erzielt, wobei man in der Regel das Öl im Gegenstrom zu den Verbrennungsgasen durch die Rohre führt. Man verwendet auch den hohen Hitzegraden widerstehendes Material und sorgt für hinreichende Abdichtung der Verbindungsstücke zwischen den einzelnen Rohren (Krümmer). Die verschiedenen Rohrreihen haben während des Betriebes verschlossene Putzlöcher, so daß nach Betriebseinstellung die Rohre rasch gereinigt werden können (Luftdurchblasen oder mit Apparaten nach Art der Rauchrohrreiniger der Dampfkessel).

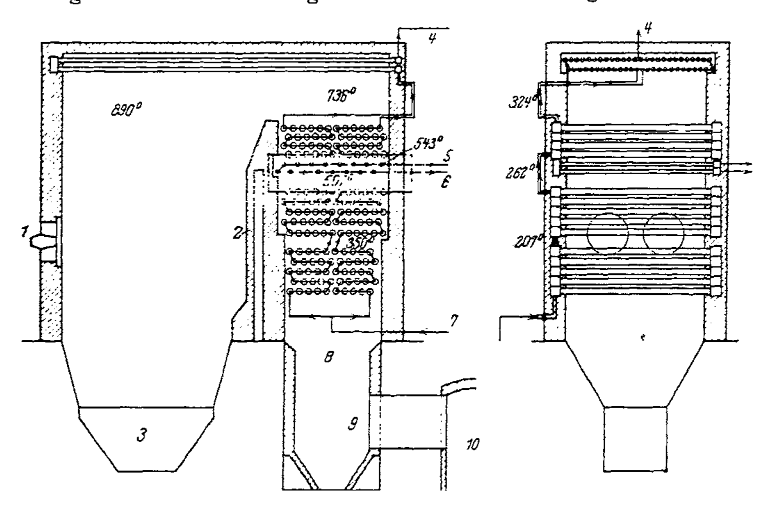


Abb. 293. Rohrblasenofen für eine Leistung von 5000 Faß täglich. *1* Brenner für Staubkohle; *2* Luftgekühlte Feuerbrücke; *3* Aschenraum; *4* Ölaustritt mit 425°; *5* Dampfaustritt mit 311°; *6* Dampfeintritt mit 138°; *7* Ölzufluß (5000 Faß) mit 176°; *8* Rauchgase von 254°; *9* Staubkammer; *10* Rauchkanal.

Wie aus den Abbildungen hervorgeht, haben die Zylinderkessel, die man mit dem Sammelnamen Großraumkessel von den Rohrblasen als Kleinraumkessel unterscheiden kann, eine Reihe von Armaturen. Bei liegenden Zylinderkesseln sitzen diese zu höchst an den Deckblechen: Füllstutzen, Dampfstutzen, Meßstutzen, Einsteigmannlöcher, Schwimmerstutzen, bzw. an einem der Stirnbleche: Flüssigkeitsstandstutzen und am Bodenblech Ablaßstutzen, die bei modernen Anlagen von obenher durch Verschlußventil gesichert sind. Daneben tragen die Deckenbleche den Dom mit Abzug oder mehrere solcher, durch welche die verdampften Kohlenwasserstoffe zum Kühler abgeleitet werden.

Bei kontinuierlichen Destillationsbatterien befindet sich die Fülleinrichtung seitlich an den Stirnböden, derart, daß an einem Stirnboden jeder Blase ein Flüssigkeitseintritts- bzw. -austrittsstutzen sitzt und die Fülleitung im Gefälle längs der ganzen Batterie verläuft und durch Sperrorgane mit jenem Ein- bzw. Auslaufstutzen je eines Kessels in der angedeuteten Weise verbunden ist. In der Hauptleitung selbst sitzt jedem Stirnboden gegenüber ein Absperrorgan, so daß das Rohöl bei geschlossenem Absperrorgan und geöffnetem Ein- und Austrittsstutzen seinen Weg durch den betreffenden Kessel hindurch nimmt, wenn aber die beiden letztgenannten Absperrorgane geschlossen und das in der Hauptrohrleitung sitzende Absperrorgan geöffnet ist, am Kessel vorbeifließt, so daß dieser aus dem kontinuierlichen Betriebe ausgeschaltet ist.

Gegenüber den recht komplizierten und naturgemäß auch kostspieligen Armaturen der Großraumkessel haben die Rohrblasen von diesen Armaturen nur Absperrorgane für Ein- und Austritt, ev. Überdruckventile und die auch bei modernen Zylinderkesseln üblichen Temperaturmeßstutzen nötig.

Die Größe der Zylinderkessel wird vor allem durch Erwägungen konstruktiver Natur begrenzt. Die Flammrohre haben in der Regel rund 10 *m* Länge; den Durchmesser des Kessels wählt man selten über 4 *m*; es ergeben sich so Kesselinhalte von 120 *t* und mehr im Durchschnitt. Bei Rohrblasen begegnet die Kombination von Rohrbündeln oder Schlangensystemen von vielen 100 *m* Länge (als Durchmesser wählt man meist 4—6 Zoll) keinen prinzipiellen Schwierigkeiten.

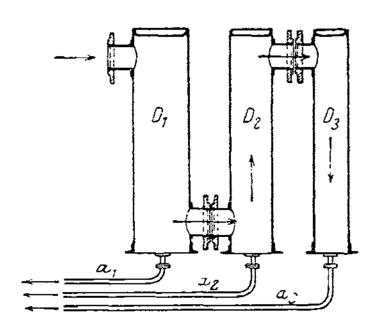


Abb. 294. Stehender Dephlegmator. D_{1-3} Luftkühler; a_{1-3} Ablauf des Destillates zum Wasserkühler.

Da bei den Rohrblasen auf die Endsiedetemperatur der höchstsiedenden Destillatfraktion erhitzt wird, bilden die Auffangapparate für das Dampfgemisch (Verdampfer) den Ersatz für den Kesseldom.

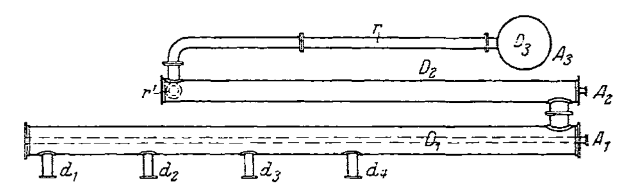


Abb. 295. Liegender Ölblasendephlegmator. d_{1-4} Helmanschlüsse; D_1 Dephlegmator mit Innenluftkühlrohr; D_2 2. Dephlegmator; D_3 stehender Dephlegmator; A_{1-3} Destillatabläufe; *r* Gasleitung von D_2 nach D_3; *r'* Gasleitung zu D_2 von oben.

Die Rohrblasensysteme können naturgemäß auch in verschiedenster Art mit den Zylinderkesselsystemen kombiniert werden. Es ergeben sich dann Konstruktionen, ähnlich den kombinierten Konstruktionen des Dampfkesselbetriebes, wie überhaupt die Erfahrungen des Dampfkesselbetriebes immer mehr auf den Erdöldestillationsbetrieb übertragen werden. Daher werden in zahlreichen Vorschlägen die im Dampfkesselbau üblichen Einrichtungen zur Flüssigkeitszirkulation auch im Erdölbetriebe verwendet, und man baut außerdem in verschiedensten Ausführungen in das System selbst Zirkulationsvorrichtungen ein, die allerdings weniger beim eigentlichen Rohölbetrieb und mehr für den Crackbetrieb eine Rolle spielen, weil sie vor allem Koksabscheidungen verhindern sollen, aber schon viel früher als hier in Vorwärmapparate und Schmierölkessel eingebaut wurden.

4. und 5. Kühlung und Fraktionierung der Dämpfe, ev. verbunden mit Vorwärmung. Die ursprünglichen Destillationsanlagen bestanden in Destillierblase, Kühler (fast ausnahmslos eine Schlange in einem Wasserbehälter) und Vorlage. Die späteren Kühleinrichtungen zeigten die verschiedenartigsten Kühlsysteme: Parallelrohr-, Schlangen-, Riesel-, Regen- und Röhrenkühler, entweder unmittelbar an die den Kesseldom mit dem Kühlereintritt verbindende Geistrohrleitung angeschlossen oder unter Verwendung von Zwischenelementen, welche als Luftkühler dienten; oft auch zum Zwecke, eine dephlegmierende Wirkung auszuüben und mitgerissene, schwere Anteile wieder in den Kessel rücklaufen zu lassen.

Als einfachste Dephlegmatoreinrichtung (Rücklauf) diente ein schräg aufwärts gerichtetes Geistrohr, welches dann, ein kurzes Stück horizontal verlaufend, an die Kühlschlange anschloß. Oft wurden hohe Dome verwendet, welche, nicht isoliert oder mit entsprechenden Dephlegmationseinrichtungen im Inneren versehen, die gleiche Wirkung ausüben.

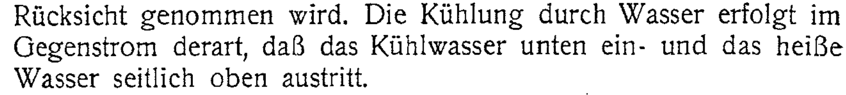
Die Zwischenschaltung der bereits erwähnten Destillatvorwärmer in den verschiedenen Ausführungen bewirkte Unterteilung des Kühleffektes, so daß der größte Teil der Wärme an das im Vorwärmer befindliche Öl abgegeben wird und die eigentlichen wassergefüllten Kühler (Schlußkühler) es nur mehr auf Normaltemperatur abzukühlen haben. Bemerkt sei hier, daß bei Destillation paraffinhaltiger Öle das Abkühlen (sowohl im Vorwärmer, noch mehr im Wasserkühler) vom Stockpunkt der Destillate abhängt, welche man hinreichend warm halten muß, damit eine Verstopfung der Leitungen vermieden wird.

Es ist schon erwähnt worden, daß die Vorwärmer durch Abnahme von Fraktionen an einzelnen Umkehrstellen des Schlangensystemes eine fraktionierende Kondensation ermöglichen. Man erhält aus dem jeweiligen, in den Vorwärmer eintretenden Dämpfegemisch eine schwere, mittelschwere und leichte Fraktion, die sich voneinander auch durch Viscosität und Flammpunkte und bei Destillation mit Wasserdampf durch den Wassergehalt unterscheiden, da bei richtiger Betriebsführung die

jeweils schweren Fraktionen die geringste Menge Kondensatwasser, die leichten den Hauptteil mit sich führen. So wie die Geistrohre vom Dom weg in das Kühlsystem bzw. Vorwärmsystem mit sich verengendem Querschnitt geführt werden, so nimmt auch in den Kühlschlangen bzw. in den Vorwärmern die Dimension der Schlangen gegen den Ablauf zu ab.

Gebräuchliche Dephlegmatoren und Kühlsysteme zeigen die Abb. 294 und 295, wozu noch die nicht wiedergegebenen Schlangenkühler kommen, bei denen in einem Kühlstock 3 Kühlschlangen angeordnet sind, sowie die Röhrenkühler, wie sie z. B. Bd. **I**, 729, Abb. 233, unter *K* dargestellt sind. Die Kühler stehen auf Mauersockeln oder Gerüsten und gegenüber den Vorwärmern im Gefälle, so daß das Kondensat durch eigene Schwere vom Vorwärmer aus die Kühlschlangen durchläuft.

Die bei der Destillation entstehenden Gase werden am Ende der Kühlschlangen durch Gassiphons, Abb. 296, zurückgehalten und durch Gasleitungen hochgeführt. Bei diskontinuierlichem Betriebe erfolgt die Gasbildung naturgemäß stoßweise, bei kontinuierlichem Betriebe andauernd, worauf in der Praxis in geeigneter Weise



Rücksicht genommen wird. Die Kühlung durch Wasser erfolgt im Gegenstrom derart, daß das Kühlwasser unten ein- und das heiße Wasser seitlich oben austritt.

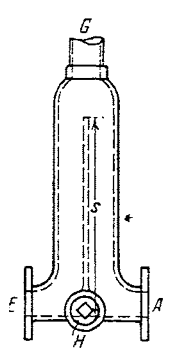


Abb. 296. Gasableitung (Stausiphon). *E* Destillateintritt; *A* Destillataustritt; *H* Stauhahn; *G* Entgasung; *s* Stauhöhe.

Die Wasserüberläufe aller Kühler werden vereinigt, in ein Sammelbassin geführt und das Wasser für Wärmezwecke verwendet. Im Falle von Wassermangel gelangt es in Rückkühlapparate, um dann wieder zur Kühlung verwendet zu werden. Bei großen Anlagen läuft das Kühlwasser im Gegenstrom zum Öl durch die Batterie der Kühlstöcke, welche dann ebenso im gegenseitigen Gefälle stehen wie die Kessel und Vorwärmer.

Dieses für die Zylinderkesselsysteme übliche System der Kondensation wird neuerdings, immer unter Beibehaltung der Einrichtung zur Endkühlung, durch Dephlegmatoren und Fraktioniertürme (Destillationskolonnen) ersetzt.

Ursprünglich haben, aber auch nur in beschränktem Ausmaße, nur dephlegmatorähnliche Einrichtungen in der Rohöl- (bzw., und dort viel mehr, in der Schmieröl-) Destillation in verschiedenen Ausführungsformen Anwendung gefunden. Die eigentlichen Fraktioniertürme und Kolonnenapparate waren eine Besonderheit der Benzinrektifikation. Das fortgesetzte Bestreben, direkt aus dem Rohöl scharfe Fraktionen zu erhalten, hat dahin geführt, daß Dephlegmations- und Fraktioniersysteme in weitgehendstem Ausmaße in die Rohöldestillationstechnik Eingang gefunden haben.

Die Kolonnen haben bis zu 25 *m* Höhe, und die Fraktionierung und Vorwärmung wird in bekannter Weise (s. Destillation, Bd. **III**, 613) dadurch erreicht, daß das Rohöl in den Oberteil, manchmal auch etwas unterhalb des Dämpfeaustrittsstutzens eingeführt wird und über die Verteileinrichtungen (Tröge, Pfannen, Platten, Siebe, Glocken u. s. w.) abwärts läuft. Das in den Boden des Turmes aus dem Destillierkessel oder dem Verdampfer der Rohrblasen eintretende Dämpfegemisch wird nun im Unterteile der Kolonne durch das inzwischen durch Wärmeaustausch vorgewärmte Rohöl gewaschen und beim Aufstieg derartig zerlegt, daß man in der Lage ist, entweder in verschiedener Höhe der Kolonne Fraktionen von verschiedenen Siedetemperaturen abzunehmen oder aus dem Ableitungsstutzen, der unterhalb der Kolonnendecke oder an dieser sitzt, eine einzige scharfe Fraktion zu gewinnen. Man kann natürlich auch derartige Fraktioniertürme entsprechender Dimension hintereinanderschalten, derart, daß jeder Fraktionierturm für sich eine Fraktion von engen Siedegrenzen abgibt, welche in den üblichen Schlußkühlern auf Normaltemperatur abgekühlt wird.

Bei neueren Systemen wird unter Umständen die Trennung der Fraktionen, die sonst bei der eigentlichen Rohöldestillation nur Benzin-, Leuchtöl- und Gasöldestillat umfaßt, auch auf Schmieröl ausgedehnt, so daß Rohöl- und Schmieröldestillation in einem Zuge durchgeführt werden. Diese Teile des Fraktioniersystems arbeiten dann meist unter Vakuum.

6. Einrichtungen zum Auffangen und Verteilen der Destillate. Die aus den Kühlstöcken (Schlußkühlern) ablaufenden Kondensate gelangen in die sog. Empfangskammer, Hahnenkammer (tail house), wo durch Verteilsysteme verschiedener Art ihre Weiterleitung in die entsprechenden Vorlagen erfolgt. Derartige

Verteileinrichtungen, welche gleichzeitig zur fortlaufenden Kontrolle und Probenahme des Kondensates dienen, sind mit Schaugläsern versehen und gestatten, wie die Laternen der Spiritusdestillation (Bd. I, 729, *A* der Abb. 233), auch Volumkontrolle der Stundenleistungen.

Vielfach sind derartige Empfangsbehälter (Receivingbox) viereckige, durch Wände in schmale Abteilungen unterteilte, eiserne Behälter, wobei durch Ansteckrohre das Kondensat der einzelnen Kühler, je nach Wahl in die verschiedenen Fächer geleitet werden kann. Diese noch immer vielfach anzutreffende Apparatur empfiehlt sich jedoch schon wegen der großen Verdunstungsverluste und der ständigen Feuersgefahr nicht.

Die Empfangseinrichtungen der einen oder anderen Art sind stets mit sog. Hahnklaviaturen (Abb. 297) verbunden, welche den Ablauf des Kondensates in die zugehörige Vorlage bewerkstelligen. Damit auch hier der Abfluß durch freies Gefälle erfolgen kann, werden die Vorlagen entsprechend tief in ausgemauerte Gruben gestellt; sie sind selbst wieder durch ein Rohrsystem mit der Pumpanlage verbunden, welche den Inhalt der Vorlagen absaugt und in die zugehörigen Lagergefäße drückt. Die Vorlagen sind entweder viereckige oder zylindrische, stehende oder liegende Behälter; sie werden mit Wasserablässen, Flüssigkeitsstandseinrichtungen, gegebenenfalls mit Dampfschlangen versehen.

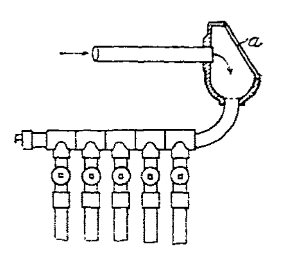


Abb. 297. Hahnklaviatur nach amerikanischem System mit Schauglas *a*.

7. Apparate für Übernahme und Verarbeitung des Rückstandes. Beim diskontinuierlichen Betriebe wird, nach Abstellen des Feuers, der Kesselrückstand mit oder ohne Zwischenkühlung in in Gruben eingebaute, meist liegende zylindrische Gefäße, Teermontejus, abgelassen und gelangt aus diesen zur Weiterverarbeitung. Beim kontinuierlichen Betriebe läuft der Rückstand ununterbrochen ab; man schaltet auch hier Zwischenkühlung ein (Rückstandsvorwärmer), außer wenn der Rückstand der Rohöldestillation direkt weiterdestilliert werden soll, in welchem Falle man ihn selbstverständlich so heiß wie möglich zur Weiterdestillation bringt.

Wo die Einrichtung zur Weiterdestillation (Schmierölkessel, Crackdestillation, Redestillation) nicht unmittelbar mit der Rohöldestillation verbunden ist, wird der Rückstand durch Teerpumpen weiterbefördert.

8. Einrichtungen zum Abfangen und Verarbeiten der Gase. Die aus den Kühlstöcken durch die Steigrohre nach oben geführten Destillationsgase enthalten gewisse Mengen Benzin. Man sammelt sie in gemeinsame Leitungen und extrahiert das Benzin mit Öl (auch Schwerbenzin), ev. unter gleichzeitiger Verwendung von Absorptionskohle (s. Erdgas, Bd. IV, 489). Die Exhaustoranlagen saugen die trockenen Gase ab und drücken sie in einen Gasbehälter, von wo sie den Verwendungsstellen (zur Kesselheizung oder zum Motorenbetriebe) zugeführt werden.

Die Einrichtungen zur Gasbehandlung sind ein wichtiger, oft sträflich vernachlässigter Teil der ganzen Destillationsapparatur, nicht nur, weil die Gase als solche hohen Wert haben, sondern auch, weil die Betriebssicherheit, insbesondere bei Zylinderkesselarbeit, von der richtigen Abführung der Gase abhängt und ihr Rückströmen in leere, heiße Kessel zu zahllosen Explosionen und Unglücksfällen Anlaß gegeben hat.

Arbeitsgang der Rohöldestillation.

Beim diskontinuierlichen Betrieb in Zylinderkesseln besteht der Arbeitsgang im Füllen des Kessels bis zu der durch den Ausdehnungskoeffizienten des Öles gegebenen Maximalfüllhöhe, worauf langsam angewärmt wird. Etwaiges Wasser wird, wenn es sich durch das lebhafte Geräusch im Kessel zu erkennen gibt, nach Dämpfen des Feuers abgezogen; dann wird die Wärmezufuhr gesteigert. Erst destilliert die Benzinfraktion, dann das Leuchtpetroleum, und man pflegt, wenn dieses beginnt, intensiver gefärbt zu werden, vorsichtig Dampf anzustellen und mit seiner Hilfe bis zu einer durch die speziellen Umstände vorgeschriebenen Grenze des *spez. Gew.* des letztübergehenden Destillates oder des Rückstandes zu destillieren.

Ist man so weit, so wird das Feuer abgedeckt, dann nur mit Dampf, solange noch nennenswerte Ölmengen übergehen, weiterdestilliert, dann die Destillation gänzlich eingestellt und der heiße Rückstand nach kürzerem Abkühlen abgelassen; sodann erfolgt neuerliche Beschickung, wenn irgend möglich, mit vorgewärmtem Öl.

Bei kontinuierlicher Arbeit im Batteriesystem vollzieht sich die Rohölzufuhr über die Zentralvorwärmer und die Batterie der Destillatvorwärmer in den 1. Kessel durch genau einregulierte Füllpumpen, und der Ablauf des Rückstandes erfolgt automatisch und fortlaufend aus dem letzten Kessel der Batterie. Ebenso wie beim diskontinuierlichen Betrieb geschieht auch hier die Kontrolle der Destillate in der Hahnenkammer durch fortlaufende Probenahme und (noch immer) vorzugsweise Feststellung des *spez. Gew.* bzw. bei Leuchtöldestillat auch des Flammpunktes, nach welchen Kriterien die Verteilung auf die Vorlagen erfolgt.

Immer mehr geht man aber auf die Siedepunktskontrolle als das Wichtigere über, da im allgemeinen die Kontrolle des *spez. Gew.* nur bedingten Wert hat.

Aus der Gegenüberstellung der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Arbeit läßt sich nicht nur der außerordentliche Vorteil des kontinuierlichen Betriebes in bezug auf Wärmeökonomie, auf den schon früher hingewiesen wurde, erkennen, sondern auch die sehr beträchtliche Vereinfachung der Arbeit und die Entlastung der Bedienungsmannschaft, verbunden mit einer außerordentlich weitgehenden Fraktionierung, da man die Vorwärmer selbst für sich wieder als Fraktionierapparate konstruiert.

Noch wesentlich mehr wird die Arbeit bei Verwendung der Rohrblasen vereinfacht und die Arbeitsleistung gesteigert. Das Rohöl (zumeist schon vorgewärmt und mit Rückflußkondensat gemischt) wird unter Pumpendruck durch das von den Feuergasen erwärmte Rohrsystem gepreßt und hierbei auf die Höchsttemperatur seiner höchstsiedenden, noch überzudestillierenden Bestandteile erhitzt; geeignete Temperaturkontrolleinrichtungen dirigieren oft automatisch die Tätigkeit der Füllpumpen oder Heizeinrichtungen. Das hocherhitzte Öl gelangt nun in den Verdampfer, meist einen stehenden, wärmedicht isolierten hohen Zylinder, der gleichzeitig als Dephlegmator wirkt und in welchem sich Verdampftes und Unverdampftes scheiden; daran schließen sich, falls dies nicht unmittelbar der Fall ist, besondere Dephlegmatoren bzw. Fraktionierkolonnen, wie bereits geschildert.

Ein Beispiel einer solchen Apparatur sei durch die Abbildung des TRUMBLE-Apparates (Abb. 298) gebracht, der in Californien zuerst verwendet wurde und speziell für Öle vom Charakter der californischen geeignet ist.

Das kalte Rohöl gelangt zur Vorwärmung erst in 2 Dampfkondensatoren *E* und *U*, geht dann 4mal durch die Rohre jedes Wärmeaustauschers vor- und rückwärts, dann durch den kältesten der Rückstandswärmetauscher *H*, durch die übrigen Austauscher *H* in gleicher Weise und gelangt aus dem heißesten von ihnen in den Oberteil der Verdampfersäule *T*, welcher praktisch ebenso wie der Hauptverdampfer *A* konstruiert ist, nur daß er seine Hitze aus dem ihn umgebenden Dampfmantel

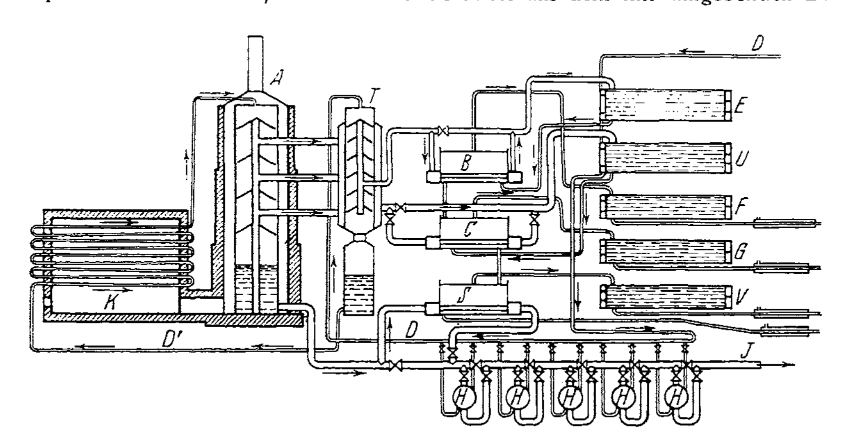


Abb. 298. TRUMBLE-Apparat der SHELL COMPANY OF CALIFORNIA.
A, *T* Verdampfersäulen; *B*, *C*, *S* Separatoren (Abscheider); *D* Rohölleitung; *D'* Leitung von heißem Rohöl; *E*, *F*, *G* Kondensatoren; *H* Wärmeaustauscher; *J* Austritt des Rückstandes; *K* Rohrblase; *T* Kolonne; *U*, *V* Kondensatoren.

erhält. Das in die Säule *T* eintretende Rohöl wird bei seinem Lauf abwärts durch konische Dephlegmatoren an die erhitzten Wände gelenkt und tropft dann in den Unterteil der Kolonne, von wo es durch die Schlangen *K* in den Oberteil des Hauptverdampfers *A* gelangt, dessen Mantel durch die Ofengase erhitzt wird. Die aus der Säule *T* aus dem heißen Rohöl zuerst entweichenden Dämpfe gelangen in den Abscheider *B*, von da in den Kondensator *E*, von wo die Destillate in eine untere Abteilung des Separators *B* gelangen, wo sie, da diese Abteilungen erhitzt werden, verdampfen. Die Außenseiten der Separatoren *B* und *C* haben Wassermäntel. Die unverdampften Destillate gehen weiter in den Separator *C*, wo sie in gleicher Weise behandelt werden. Die leichtesten Dämpfe aus *B* werden im Kondensator *F* verdichtet und gehen dann durch ummantelte Rohrkühler auf Lager. Die Dämpfe, die aus *A* kommen, werden im zentralen perforierten Rohr gesammelt und in den Mantel der Kolonne *T* geleitet. Sie gehen dann durch Heizrohre in den Separator *C*, dann in den Kondensator *U*, von da wieder zurück in die untere Abteilung des Separators *C*, wo sie, wie früher beschrieben, wieder verdampft werden. Die so erhaltenen Dämpfe gelangen in den Kondensator *G* und sind schwerer als jene aus *B*. Die unverdampften Destillate aus *C* gelangen nach Separator *S*, der durch den heißen Rückstand auf seinem Wege zum Wärmeaustauscher erhitzt wird. Die Dämpfe aus *S* gelangen in den Kondensator *V*; sie sind schwerer als jene der anderen zwei Separatoren. Das unverdampfte Destillat vom Separator *S* wird nicht weiter behandelt.

Zusammenfassend läßt sich bezüglich der modernen Rohöldestillationssysteme feststellen, daß sie in letzter Zeit durch die geschilderten Maßnahmen außerordentlich vervollkommnet wurden.

Es erübrigt noch, wenige Worte über die bei diskontinuierlichem Betriebe und stark kokenden Rohölen in relativ kurzem Zwischenraum, bei kontinuierlichen Betrieben und wenig kokenden Ölen oft erst nach langen Zeitperioden erforderlichen Reinigungsoperationen, wozu auch Behebung von Apparateschäden kommen, zu sagen. Die Entfernung fester Rückstände macht im allgemeinen bei Zylinderkesseln mit Unterfeuerung keine Schwierigkeiten und ist bei Kesseln mit Innenfeuerung naturgemäß lästiger; immer ist darauf zu achten, daß feuerbespülte oder erhitzte Bleche von isolierendem Koksbelag freigehalten werden, weil sonst der Wärmeaufwand rasch steigt und die überhitzten Bleche ausglühen, verbeulen, auch reißen. Im kontinuierlichen Betriebe handelt es sich zumeist nur um die Reinigung des oder der letzten Kessel der Batterie und bei Rohrblasen um die Reinigung der den Feuergasen am meisten ausgesetzten und am höchsten erhitzten obersten Rohre. Für den letzteren Zweck sind mechanische Putzeinrichtungen, wie sie im Dampfkesselbetrieb üblich sind, in Verwendung.

Der Zustand der Apparatur, insbesondere der erhitzten Teile der Heizung und der Einmauerung, bedarf ständiger Kontrolle. Diese Kontrolle erfolgt auch ununterbrochen während des Betriebes, und zu diesem Zwecke sind an geeigneten Stellen der Einmauerung Gucklöcher, die meist mit Glimmerplatten verschlossen werden, vorgesehen; sie werden so angebracht, daß man die Feuergase und die erhitzten Bleche oder sonst kontrollbedürftige Apparateteile beobachten kann. Die gleiche ständige Betriebskontrolle bezieht sich auf die Abgase, um festzustellen, ob die Verbrennung hinreichend, der Kohlensäuregehalt genügend hoch und die Temperatur der in den Kamin tretenden Rauchgase niedrig ist. Daneben laufen die Kontrollen der erhaltenen Destillate. Wo irgend möglich, werden alle Betriebsvorgänge automatisch und mit Hilfe von Diagrammen kontrolliert, um sich von Mißgriffen oder Nachlässigkeiten der Bedienungsmannschaft möglichst unabhängig zu machen.

Weiterverarbeitung der Rohöldestillate.

Rohbenzin-, Leuchtpetroleum-, Gasöl- bzw. Zwischenöldestillate werden je für sich weiterverarbeitet.

Das Rohbenzindestillat, welches oft nach amerikanischer Praxis in sog. Dampfblasen mit indirektem und gegen Schluß mit direktem Dampf aus dem Rohöl abgeblasen wird, ehe man dieses weiterverarbeitet, wird meist erst raffiniert und kommt dann in die Rektifikation; doch werden oft auch erst die rektifizierten Benzine raffiniert. Das rohe Leuchtöldestillat wird raffiniert und nach amerikanischer Praxis redestilliert, was in Europa nur selten geschieht; es wurde früher infolge der Unvollkommenheit der Fraktioniereinrichtungen auf Flammpunkt geblasen oder durch Mischen gestellt (heute ist diese verlustreiche Arbeit nicht mehr nötig). Die Gasöl- und Zwischenöldestillate (zum Teil als Petroleumnachlauf oder Ölvorlauf zu bezeichnen, je nachdem, ob sie noch in der Rohöldestillation oder schon in der Schmieröldestillation gewonnen werden) sind heute in Amerika das Hauptausgangsmaterial für die Benzinerzeugung durch Cracken, dienen außerdem für Heizzwecke, Ölgaserzeugung, Wassergascarburierung und raffiniert für verschiedene Verwendungszwecke (Putzöle u. s. w.). Der Rohöldestillationsrückstand ist selten Endprodukt, sondern wird meist weiterverarbeitet; wenn unmittelbar, so leitet man ihn möglichst heiß in die Schmieröl- oder Paraffinöldestillation über. Die modernen Paraffinöl- oder Schmieröldestillationen sind deswegen mit der

Rohöldestillation möglichst direkt und unmittelbar zusammengebaut, so daß der Rückstand des letzten Rohölkessels direkt oder durch eine entsprechende Zwischenschaltung in die Schmierölkessel gelangt. Wo dies nicht der Fall ist, und bei diskontinuierlichem Betriebe der Schmieröldestillation pumpt man den Rückstand mittels geeigneter Heißteerpumpen aus den Teermontejus so heiß, wie dies die Betriebssicherheit noch gestattet, in die Ölblasen. Es wird auch hier weitestgehend von Wärmeaustauschvorrichtungen und Vorwärmern Gebrauch gemacht.

Rohbenzinrektifikation. Die Ansprüche, die man in Europa an die Benzinqualität stellte, waren (aus welchen Gründen und ob mit Recht oder Unrecht, sei hier unerörtert) von jeher viel weitergehend in bezug auf Siedegrenzen als in den Vereinigten Staaten, weswegen man frühzeitig von den Erfahrungen der Spiritusdestillation in bezug auf Fraktionierapparate (Kolonnen) Gebrauch gemacht hat. Über Einzelheiten s. Destillation.

In der Regel wird hauptsächlich mit indirektem Dampf erhitzt, für welchen Zweck in den Destillierkessel, der meist ein liegender oder vorteilhafter stehender Zylinder ist, auf den die Kolonne unmittelbar aufgesetzt wird, ein System von Dampfschlangen so eingebaut wird, daß man entweder sämtliche Schlangen oder nur einen Teil von ihnen in Anspruch nehmen kann. Man erhitzt erst nur mit Schlangendampf, bis alles Leicht- und ein Teil des Schwerbenzins abdestilliert ist, dann mit direktem Dampf, um das letzte Benzin überzutreiben und den Rückstand, der Petroleumqualität hat, auf den gewünschten Flammpunkt zu bringen. Auch hier kann halbkontinuierlich oder in Batterien kontinuierlich destilliert werden.

Von der Zahl der Kolonnenelemente (Böden), der Geschwindigkeit des Benzin-Dampfstromes, der Intensität der Dephlegmation hängt die Schärfe der Fraktionierung ab. Destillierblase und Kolonnen werden durch sorgfältige Isolierung vor Wärmeverlust geschützt. Man kann entweder (was seltener geschieht) aus verschiedenen Höhen der Kolonnen Fraktionen abnehmen oder nur eine aus dem Oberteil der Kolonne erhaltene Fraktion, die man behufs noch weiterer Unterteilung durch hintereinandergeschaltete Dephlegmatoren und Kühler (fast ausnahmslos Röhrenkühler) weiter fraktioniert. Auch hier kann man mit Vorwärmung arbeiten und die Wärme der Destillate und des Rückstandes ausnutzen und kombiniert Röhrenkühler mit den üblichen Schlußkühlern. Das Kondensat läuft durch Laternen, welche die Kontrolle der Stundenleistung in Hektolitern gestatten, und durch eine Hahnklaviatur, die meist unmittelbar an den Verteilungsstutzen der Laternen angebracht ist, in die Vorlagen.

Je nach Jahreszeit und Kühlwassertemperatur bleibt ein mehr oder minder großer Anteil der leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe unkondensiert, und es entweicht mehr oder minder viel Gas. Dieses wird in der Art, wie dies bei Naturgasolin geschieht, entbenziniert; das trockene Gas kommt dann in die Gassammelleitungen.

Es sei hier bereits des Zusammenhanges wegen erwähnt, daß neben dem primär aus Rohöl und aus Naturgasolin erzeugten Benzin (welches letztere zumeist in die Raffinerien gelangt) noch aus der später zu erörternden Crackdestillation Benzin erhalten wird und daß nun diese Benzine durch entsprechende Mischung (Verschneiden [„blending"]) auf Qualitäten verarbeitet werden, welche in Amerika, insbesondere in bezug auf Dampftension, gewissen Vorschrifen der Transportgesellschaften und Feuerversicherungen entsprechen müssen.

Wird raffiniertes Rohbenzin rektifiziert, so sind die Benzinfraktionen (nach ev. einfacher Entwässerung und Filtration) Fertigprodukte; wird unraffiniertes Rohbenzin rektifiziert, so gelangen die Fraktionen, wie erwähnt, erst nachher zur Raffination.

Meist unterteilt man schon während der Rohöldestillation die Rohbenzinfraktion in ganz leichtes, leichtes und schweres, wobei die Gewichtsintervalle, je nach Rohölqualität, in weiten Grenzen schwanken. Bemerkt sei, daß man immer mehr dazu übergeht, durch fortlaufende Temperaturkontrolle nach Siedeintervallen und immer weniger nach den *spez. Gew.* zu fraktionieren.

Eine besondere Vorarbeit erfordern schwefelhaltige Rohbenzindestillate. Hier ist Vorraffination unter allen Umständen nötig.

Der Benzinrektifikationsrückstand, der in der Regel Qualität und Flammpunkt von bestem Leuchtpetroleumdestillat hat, wird meist mit der Herzfraktion des Leuchtpetroleums oder einzelnen Sorten gemischt.

Die Benzinrektifikation muß angesichts der großen Flüchtigkeit der Benzindämpfe sehr vorsichtig gehandhabt werden. Die Anlage wird möglichst entfernt von offenen Feuerstellen vorgenommen; doch findet man auch Anlagen, wo die Rohbenzindestillation ohne weiteres in normalen Blasen mit Dampf und direktem Feuer durchgeführt wird, wie dies vielfach auch in der Naturgasgasolinindustrie zum Entbenzinieren des Absorptionsöles üblich ist.

Destillation der Zwischenöle (Gasöle). So wie das Rohbenzindestillat umsomehr Benzinrückstand liefert, je unvollkommener in der Rohölstation die primäre Fraktionierung war, so erhält man bei Redestillation der Zwischenölfraktion (falls diese überhaupt erfolgt) bei Destillationsbeginn umsomehr schwere Leuchtpetroleumfraktionen, je unvollkommener die Zwischenölfraktion abgenommen wurde bzw. je früher man in der Rohöldestillation die Unterstützung der Destillation mit Wasserdampf, der in großer Menge schwerere Anteile mit überreißt, eingeleitet hat. Die Redestillation wird in Einrichtungen, entsprechend jenen der Rohöldestillation, vorgenommen, gibt also als Vorlauf ein schweres Petroleumdestillat, oft auch als Solaröl-Destillat (das natürlich auch direkt erhältlich ist) bezeichnet, eine Herzfraktion und einen Rückstand von mäßiger Viscosität. Da die moderne Destillationstechnik immer mehr die Herstellung von Endprodukten bzw. raffinierfähigen Destillaten direkt aus dem Rohöl anstrebt, verliert die Redestillation immer mehr an Wichtigkeit; sie hat, speziell in der Technik der Vereinigten Staaten, jahrzehntelang eine sehr kostspielige Rolle gespielt.

Das Durchjagen der großen Mengen aufzuarbeitender Rohöle war mit höchst oberflächlicher Fraktionierung verbunden, und wiederholte Redestillationen mußten diesen Übelstand korrigieren.

Eigenschaften der Benzindestillate und Leuchtöldestillate. Man kann unter normalen Temperaturverhältnissen als niedrigstes *spez. Gew.* des Leichtbenzins etwa 0,660 ansetzen und als oberste Grenze des Schwerbenzindestillates rund 0,760. In tiefer Winterkälte erhält man flüssige Benzine bis zu etwa 0,620 *spez. Gew.*

Von etwa 0,760 bis etwa 0,860 läuft die Leuchtpetroleumfraktion, dann bis zum Auftreten der ersten Schmieröldestillate die Gasölfraktion bis etwa 0,890.

Dies sind naturgemäß nur allgemein orientierende Angaben, die für galizische und rumänische Öle im großen und ganzen zutreffen, für andere Öle wieder nicht. Dies liegt schon darin, daß die *spez. Gew.* kein Kriterium für die Siedegrenzen sind; beispielsweise haben Sumatra-Benzine *spez. Gew.*, die jenen von Baku-Kerosin entsprechen, und pennsylvanisches Petroleum hat bei durchschnittlich gleichen Siedegrenzen wie Baku-Kerosin ein Durchschnittsgewicht von 0,800 gegen 0,820 des letzteren. Man legt daher auch bei der Destillationskontrolle immer mehr Gewicht auf Kontrolle der Siedetemperaturen, vorzugsweise durch automatische Apparate. Für gewisse Zwecke ist aber naturgemäß die Gewichtskontrolle sehr wichtig, beispielsweise in bezug auf Transport, da man bei gleichem Zisternenfüllinhalt, z. B. vom Bakuer Kerosin, dem Gewichte nach mehr als von pennsylvanischem Leuchtpetroleum transportiert, woraus sich wesentliche Frachtkostendifferenzen ergeben.

Die Rohbenzindestillate zeigen wasserhelle bis schwarzgelbe, die Leuchtöldestillate wasserhelle bis strohgelbe Farbe; jene der Zwischenöldestillate ist gelb bis rot, unter Umständen, je nach Destillation mit oder ohne Dampf, mit intensiver grünlicher oder rötlicher Fluorescenz. Ein Grünstich der Benzin- oder Petroleumdestillate deutet auf mitübergerissene Kesselinhalte und ist ein Kriterium für mangelnde Sorgfalt der Destillation; er ist in der Regel nur durch Redestillation, nicht aber durch Raffination zu korrigieren.

Der moderne Arbeitsgang macht die jahrzehntelange Praxis der Entbenzinierung in Dampfblasen und Überleiten des entbenzinierten Rohöles in die eigentliche Rohöldestillation vollkommen überflüssig.

Während in Europa angesichts der Konkurrenz der amerikanischen und russischen Schmieröle und des amerikanischen Paraffins die Rohöldestillation durchgängig konservierend durchgeführt wird und Zersetzungen, soweit technisch möglich, vermieden werden, wurde bis in die jüngste Zeit speziell pennsylvanisches Öl derart destilliert, daß nach Abtreiben der Petroleumfraktion die Destillation verlangsamt und eine mäßige Zersetzung bewirkt wurde, durch welche die Schmierölanteile nicht allzusehr geschädigt, das Paraffin aber in einen besser krystallisierenden Zustand gebracht wurde. Es hängt dies zum Teil auch mit der besonderen Art der amerikanischen Paraffinerzeugung zusammen, welche nur hauptsächlich drei Sorten Fertigparaffine herstellt und die Gewinnung hochgrädiger Paraffine vernachlässigt hat.

Verarbeitung des Rohölrückstandes. Wenn Rohöl- und Schmieröl- oder Paraffinöldestillation unmittelbar aneinanderschließen, gelangt der Rückstand möglichst ohne wesentliche Abkühlung zur direkten Weiterdestillation. Asphaltige, paraffinfreie oder paraffinarme Rückstände werden in der Schmieröldestillation auf Teer, Pech, Goudron, Asphalt abdestilliert; paraffinhaltige geben einen noch mehr oder minder paraffinhaltigen, meist stark von Koks durchsersetzten Rückstand, der, als solcher unverkäuflich, behufs Gewinnung der letzten Paraffin- und Ölanteile in der Destillation auf Koks weiter verarbeitet wird.

Die Destillation der asphaltigen, paraffinfreien oder paraffinarmen Rohölrückstände liefert Ölvorlauf, leichtes und schweres Spindelöl-, leichtes und schweres Maschinenöl- und ev. Zylinderöl-Destillat. Die Verarbeitung paraffinhaltiger Rückstände gibt die entsprechenden, jedoch paraffinhaltigen Destillate.

Für die Destillation der asphaltigen, paraffinfreien oder -armen Rohölrückstände dient die eigentliche Schmieröldestillation. Zur Destillation der paraffinhaltigen Rohölrückstände sind entweder Anlagen üblich, die jenen der Rohöldestillation gleichen, oder solche von der Art der Schmieröldestillation, je nachdem man auf die Schonung der Destillate in bezug auf ihren Schmierölcharakter Rücksicht nimmt. Dies spielt bei der Destillation der paraffinhaltigen Rückstände darum eine Rolle, weil behufs Herstellung möglichst viscoser Schmieröldestillate in der Schmieröldestillation mit Dampf und Minderdruck oder Vakuum destilliert wird, dadurch aber die Paraffine kolloidal in den betreffenden Fraktionen gelöst sind bzw. ihre Krystallisationsfähigkeit durch diesen und andere Umstände beeinträchtigt wird. Bei gemischtbasischen Rohölen mit hohem Paraffingehalt, wo größtmögliche Paraffinausbeute nebst größtmöglicher Schmierölausbeute gewünscht werden, ergeben sich, wenn man beiden Anforderungen gerecht werden will, gewisse Schwierigkeiten bei der Entparaffinierung.

Apparatur für die Schmieröldestillation. Die ursprüngliche Einrichtung war der in der Steinkohlenteerdestillation üblichen ähnlich; man verwendete Teerblasen aus Gußeisen.

Da mit sinkendem Flüssigkeitsniveau die schweren Öldämpfe an den heißen Gefäßwänden zunehmende Zersetzung erleiden, mußte man die Steighöhe der Dämpfe zu vermindern und ihre Abfuhr aus dem Kessel zu beschleunigen trachten. Dies führte zur Verwendung ovaler Blasen mit zahlreichen (5 und mehr) Dampfableitungsstutzen sowie zur Verwendung hochüberhitzten Wasserdampfes und zu besonderer Sorgfalt in bezug auf Einmauerung und gute Verteilung der Feuergase.

Aus den ovalen Ölblasen gelangten die Dämpfe in stehende oder liegende Dephlegmatoren, in denen eine Fraktionierung stattfand, von da in die üblichen Wasserkühler, Auffangapparate und Vorlagen.

Man machte schon frühzeitig die Tatsache, daß durch Evakuierung der Siedepunkt einer Flüssigkeit erniedrigt wird, in der Praxis der Schmieröldestillation zunutze. Man begnügte sich erst mit Absaugen der Dämpfe durch Exhaustoren in der Art, daß Kessel, Kühler und Vorlagen ein luftdicht abgeschlossenes Ganzes bildeten und an der Vorlage der Exhaustor angebracht war. Man erzielte im allgemeinen hierbei kein eigentliches Vakuum, sondern nur einen Minderdruck. Diese wenig vollkommenen Anlagen wurden durch wirkliche Hochvakuumanlagen verdrängt. Eine solche zeigt Abb. 299.

Hier wird unter fast absolutem Vakuum dadurch destilliert, daß der Kühlschlangenablauf an eine tiefgestellte Pumpe, welche den notwendigen Saugdruck von 1 *Atm.* auf der Saugseite der Pumpe liefert, anschließt, während die Druckleitung der Pumpe frei in die Empfangseinrichtung (Receivingbox oder Laterne) mündet. Eine solche Anlage, Patent PORGES-SINGER-STEINSCHNEIDER (*D. R. P.* 237 538, 249 581, 270 832, 285 969, 308 768; ferner PORGES-NEUMANN-STEINSCHNEIDER, *D. R. P.* 294 188; STEINSCHNEIDER *D. R. P.* 351 004 u. s. w.), wie sie für diskontinuierliche und kontinuierliche Arbeit verwendet wird, liefert fast wasserfreie, hochviscose Destillate, die fast unzersetzt sind, unter bedeutender Ersparnis an Brennmaterial, der an und für sich sonst im Schmieröldestillationsbetriebe naturgemäß sehr hoch ist, und auch bei paraffinhaltigen, sonst stark kokenden Ölen erhält man fast gänzlich koksfreien Rückstand.

Hierbei wird das Vakuum durch Luftpumpen erzeugt, die mit einer barometrischen Kondensation in Verbindung stehen, und man erhält durch Verwendung von Fraktioniereinrichtungen, kombiniert mit Röhrenkühlern bzw. Dephlegmatoren, aus dem einzelnen Kessel in der Regel 3 Fraktionen.

In jüngster Zeit sind die Einrichtungen von STEINSCHNEIDER dahin abgeändert worden, daß man von den Erfahrungen mit Rohrblasen und Zirkulationsvorrichtungen Gebrauch macht und in zwei Stufen arbeitet. Die Scheidung der Fraktionen erfolgt in der Schmieröldestillation noch immer vorwiegend auf Grund der *spez. Gew.*, während die Siedepunktskontrolle eine geringere Rolle spielt. Dagegen werden die Destillate fortlaufend auf Flammpunkt und Viscosität untersucht, die die wichtigsten Kriterien für die verschiedenen Schmieröldestillate sind.

Die Wärmeökonomie spielt angesichts der für die Destillation der Schmierölfraktionen nötigen hohen Temperaturen hier eine noch viel größere Rolle als in der Rohöldestillation oder Redestillation. Hierzu kommt, daß der Dampfverbrauch, der in der Rohöldestillation sich bei den schwereren Destillatanteilen auf etwa $^1/_3$ stellt,

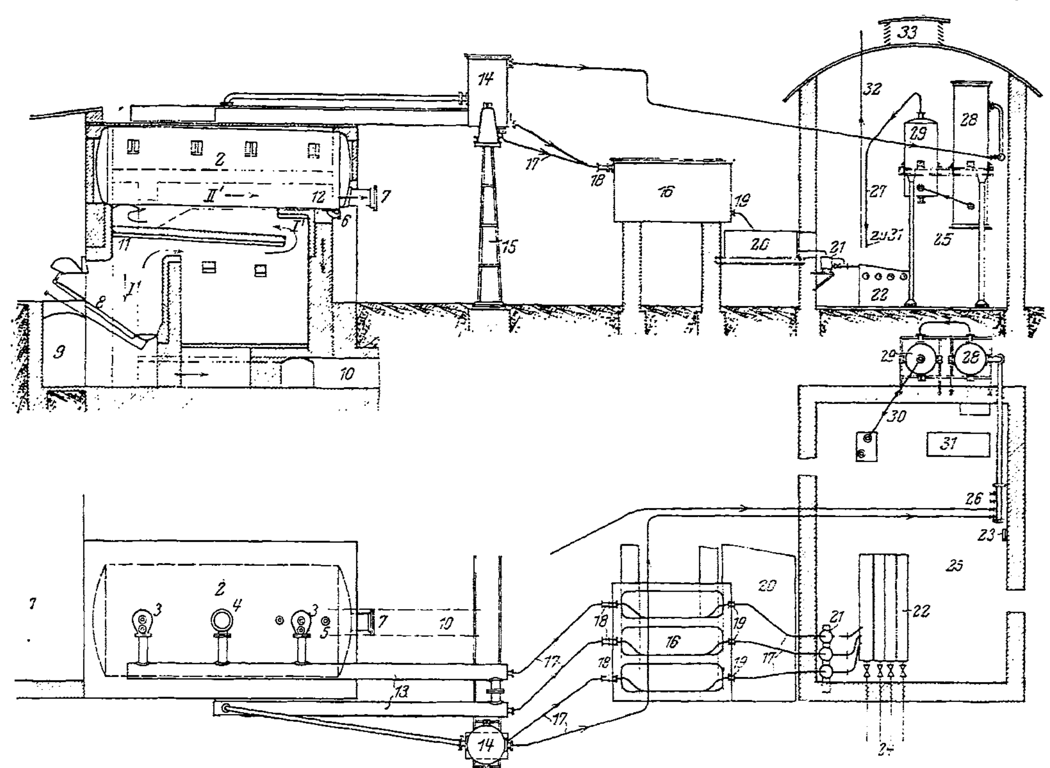


Abb. 299. Grundriß und Längsschnitt durch eine Vakuum-Schmieröldestillation nach PORGES-SINGER-STEINSCHNEIDER.
1 Heizerstand; 2 Ölblase; 3 Helmrohre; 4 Helmrohre als Mannloch; 5 Ablaß mit 6 Kniestutzen für Rückstandsleitung; 7 Koksstutzen; 8 Rost mit Schürplatten und Kipprost; 9 Aschen- und Schlackenkanal; 10 Hauptrauchkanal; 11, 12 Rauchklappen; I Zugführung, wenn 12 geschlossen, 11 offen ist; II Zugführung, wenn 11 geschlossen, 12 offen ist; 13 Luftkühler (liegend); 14 Luftkühler (stehend); 15 Tragsäulen für Luftkühler; 16 Ölkühler; 17 Weg der Destillate zu 16 bzw. 26 und 21; 18 Destillateintritte nach 16; 19 Destillataustritte von 16; 20 Wärmewanne; 21 Siphons; 22 Ölreceivingsbox; 23 Vakuummeter; 24 Destillataustritt von 22 zu den Vorlagen; 25 Ölreceivingshaus; 26 Vakuumverteiler; 27 Weg der Ölgase von 26 zu 28; 28 Röhrenkühler; 29 Barometrischer Kondensator; 30 Saugleitung der Ölgase aus 31; 31 Vakuumpumpe; 32 Druckleitung der Ölgase aus 31 (Abzug der permanenten Gase); 33 Ventilationsaufsatz von 25.

in der Schmieröldestillation auf 100, 150% und mehr ansteigt. Man muß daher durch erhöhte Wärmeökonomie unter Zuhilfenahme von Wärmeaustausch und Vorwärmeinrichtungen den bedeutenden Brennmaterialkonsum herabzumindern trachten.

Paraffinfreie Schmieröldestillate gelangen direkt nach Entfernung der Hauptmenge des Wassers in die *Schmierölraffination* bzw. der Ölvorlauf nötigenfalls in die Redestillation. Die *paraffinhaltigen* Destillate wandern erst in die *Paraffinfabrik*.

Zum Zwecke der eingangs erwähnten *Konzentration* (Reduktion) werden Schmierölfraktionen auf Rückstand bestimmter Qualität, der dann das Hauptprodukt vorstellt, konzentriert, und dieser Rückstand wird chemisch oder physikalisch oder kombiniert raffiniert.

Des Zusammenhanges wegen muß hier die ursprünglich als *Crackdestillation* bezeichnete, richtiger aber als *Destillation auf Koks* zu bezeichnende Arbeit erwähnt werden, welche dazu dient, die paraffinhaltigen, mehr oder minder koksreichen Rückstände auf Koks abzudestillieren. Es geschah dies erst in Gußkesseln, später in Kesseln, deren Böden aus Gußeisen oder Stahlguß, deren Mäntel und Decken aus Schmiedeeisen bestehen; doch sind auch liegende zylindrische Crackkessel in Verwendung. Man versieht die Kessel mit Fraktioniereinrichtungen, wie sie in der Schmieröldestillation üblich sind, destilliert entweder gänzlich ohne oder mit Unterstützung von Dampf und erhält Crackdestillate (leichte und schwere), die gegebenenfalls

vorraffiniert und redestilliert werden müssen. Auch kontinuierliche Crackdestillation ist wiederholt durchgeführt worden, wobei man die letzten Kessel der Batterie behufs abwechselnder Reinigung von Koks parallel schaltet. Der Koks selbst wird in Rindenkoks, der an den Apparatewänden sitzt und höheren Aschegehalt zeigt, in Blasenkoks mit mäßigem Aschegehalt und in Staubkoks, der beim Herausbrechen des Koks aus den Kesseln entsteht, unterschieden.

Die später zu besprechende moderne Crackdestillation, bei welcher auf möglichst große Benzinausbeute hingearbeitet wird, bezweckt nur selten die gleichzeitige Herstellung von Koks, zumal er in Qualität gegen den in der eigentlichen Koksstation erzeugten zurücksteht und mit ihm chemisch nicht identisch ist.

Die Patentliteratur auf dem Gebiete der Rohöl-, Benzin- und Schmieröldestillation ist so umfangreich, daß es keinen Zweck hätte, hier durch Massenaufzählung von Patentinhabern und Anführung langer Reihen von Patentzahlen diese Tatsache zu beweisen. Es handelt sich hierbei immer um Verbesserungen von Apparaturen oder Methoden oder beiden und neuerdings vielfach um die Kombination von Destillation und Raffination, um die Verbesserung von Einzelheiten und die Erhöhung der Wärmeökonomie. Im übrigen wird auf ENGLER-HÖFER verwiesen.

Hier mögen nur einige wenige technisch wichtige Ausführungen erwähnt werden:

FRASCH-Verfahren der Entschweflung. Die Erbohrung schwefelhaltiger Öle in Lima und Ohio stellte die Erdöltechniker vor die Frage, wie diese stark schwefelhaltigen Öle, deren Verarbeitung auf Kerosin unmöglich war, entschwefelt werden könnten. Das Problem wurde von HERMANN FRASCH, einem gebürtigen Württemberger, gelöst. Die Destillate (mit etwa 0,75% *S*) wurden in entsprechenden Kesseln (von 7 *m* Durchmesser und 5 *m* Höhe), die etwa 180 *t* Öl fassen, über Kupferoxyd bzw. einem Gemisch von 75% CuO, 15% Fe_2O_3 und 10% PbO destilliert. Die Kessel enthalten Rührwerke, an deren Armen Ketten hängen, die den Boden bestreichen. Mit Hilfe von Filterpressen wird das entstandene Schwefelkupfer möglichst entölt und die Preßkuchen in Öfen, die mit endlosen beweglichen Rosten versehen sind, geglüht, dann fein gepulvert und geröstet. Dieses Verfahren ermöglichte die Aufarbeitung dieser Öle, die bis dahin fast wertlos waren. Der Schwefelgehalt wurde so auf 0,08% herabgedrückt. Statt der Mischmethode wurde auch der Dampfprozeß verwendet, wobei die Öldämpfe entschwefelt wurden (*A. P.* 277 418/9, 378 246, 448 480, 487 119, 490 144, 492 551, 500 252, 630 496, 649 047/8 u. s. w.); andere FRASCH-Patente bezwecken die Behandlung mit freies Chlor abgebenden Substanzen (*A. P.* 525 811) oder Behandlung mit Äthyl- oder Methylalkohol (*A. P.* 951 272, 951 729).

RASCHIG-Verfahren (*D. R. P.* 260 060). Das Erdöl wird durch zwei oder mehrere hintereinandergeschaltete Apparate geführt; jeder nachfolgende steht unter schwächerem Druck als der vorhergehende.

Beispielsweise verwendet man 2 Apparate; der erste arbeitet unter gewöhnlichem, der zweite unter möglichst niedrigem Druck; geheizt werden beide indirekt durch überhitzten Dampf. Im ersten Apparat destillieren die niedrig siedenden Fraktionen ab; der Rückstand läuft in ein 10 *m* hohes Zwischengefäß, und der zweite beständig evakuierte Apparat saugt das Öl durch ein mindestens 11 *m* langes Rohr an in genau jener Menge, in der es dem Zwischengefäß zuläuft. Die höher siedenden Anteile destillieren aus dem zweiten Apparat über und fließen durch ein 11 *m* langes Fallrohr frei ab. Der Rückstand läuft kontinuierlich ab und wärmt das Rohöl vor. Eingehendere Angaben über dieses Verfahren finden sich unter Steinkohlenteer.

Verfahren von E. BARBET ET FILS ET CIE[1]. Der Apparat dient ebenfalls zur kontinuierlichen Fraktionierung des Erdöls durch Hintereinanderschaltung je eines Drei-Körper-Apparates, so daß im ersten die leichten Anteile (Benzine), im zweiten Leuchtöl- und Schmieröldestillate erhalten werden. Verwendet man Dampf von hohem Druck, 17—18 *Atm.*, so daß man im Heizsystem 200° Temperatur aufrechterhalten kann, so arbeitet der erste Apparat unter Atmosphärendruck, der zweite unter den Verhältnissen angepaßter Druckverminderung (*D. R. P.* 194 567, 240 878, 241 667, 243 385, 244 551, 252 155, 259 362, 269 995, 289 126, 333 294, 347 828; *Ö. P.* 66696, 73459; *A. P.* 1 151 801 u. s. w.).

---

[1] *D. R. P.* 52632, 58733, 157 502, 163 385, 326 418, 354 861, 370 970 u. s. w.

Kubierschky-Apparat. Dem Kubierschkyschen-Verfahren liegt folgendes Prinzip zugrunde: Bei relativ langsamer Strömungsgeschwindigkeit (bis zu 0,75 *m*/Sek.) wird der spezifisch leichtere Dampf von dem unter ihm befindlichen, spezifisch schwereren nach oben gehoben, wie Wasser eine auf ihm lagernde Ölschicht, ohne sich mit ihr zu mischen, emporzuheben vermag. Erst bei größerer Strömungsgeschwindigkeit und bei ungünstiger Führung der Dämpfe treten störende Wirbelungen auf. In der Kubierschky-Kolonne beträgt die Durchgangsgeschwindigkeit in der Regel nur 0,3 *m*/Sek., so daß hier der geschilderte Verdrängungsvorgang stattfindet.

Die Kubierschky-Kolonne in ihrer einfachsten Form veranschaulicht Abb. 300. Das Erdöl wird bei *a* in die Kolonne *A* eingeführt und fließt als möglichst fein verteilter Regen in den Kammern der Kolonne abwärts. Bei *c* strömt Wasserdampf von geringer Spannung ein, steigt in der Kolonne aufwärts in der Richtung der eingezeichneten Pfeile und treibt auf seinem Wege die niedrig siedenden

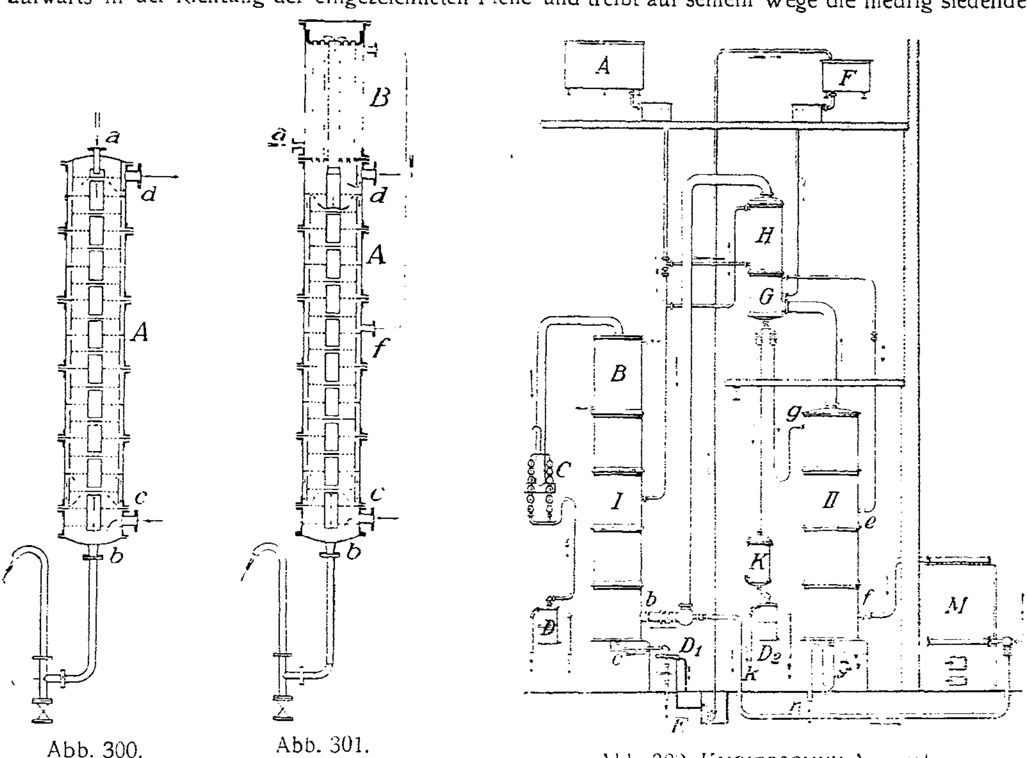


Abb. 300. Destillationskolonne nach Kubierschky.

Abb. 301. Destillationskolonne mit Rektifikation und Dephlegmation nach Kubierschky.

Abb. 302. Kubierschky-Apparat.

Anteile des Erdöls ab. Der spezifisch leichtere Wasserdampf treibt dabei, wie die Pfeile andeuten, den spezifisch schwereren Benzindampf vor sich her dem herabfallenden Flüssigkeitsregen entgegen. Die Dämpfe steigen dabei von Kammer zu Kammer aufwärts, bis sie aus der obersten Kammer bei *d* austreten und zum Kondensator strömen. Das entbenzinierte Erdöl läuft durch Stutzen *b* ab und durchfließt einen Wärmeaustauschapparat, in dem es seine Wärme an das zu entbenzinierende Erdöl abgibt. Die Einstellung der Hähne in den das Erdöl und den Wasserdampf zuführenden Leitungen erfolgt unter Beobachtung der Angabe der im oberen und unteren Teil der Kolonne angebrachten Thermometer. Abb. 301 veranschaulicht eine mit dem Dephlegmator *B* verbundene Kolonne *A*, in deren oberer Hälfte die Rektifikation des Rohbenzins, das der Wasserdampfstrom aus dem durch Stutzen *f* zugeführten Erdöl abtreibt, erfolgt. Vor ihrem Austritt aus der Kolonne passieren die Dämpfe den Dephlegmator *B* und werden in diesem zum Teil kondensiert; das zurücklaufende Kondensat berieselt dann die Böden der oberen Kolonnenhälfte. Der nicht kondensierte Anteil strömt durch Stutzen *d* zum Kondensator. Das zu entbenzinierende Erdöl fließt durch Stutzen *a* in den Dephlegmator *B*, wird in diesem, als Kühlflüssigkeit dienend, vorgewärmt, tritt durch den oberen Stutzen aus und gelangt durch die Rohrleitung nach Stutzen *f*.

E. Graefe hat mit einem in kleinen Maßen gehaltenen Kubierschky-Apparat (Abb. 302) zahlreiche Versuche angestellt, die sehr zufriedenstellende Ergebnisse geliefert haben.

Der Apparat besteht aus 2 Kolonnen *I* und *II*, Dephlegmator *G* und *B*, Vorwärmer *H*, Dampfüberhitzer *M*, Kühler *C* und *K*, Vorratsgefäßen *A* für Rohöl und entbenziniertes Rohöl.

In Kolonne *I* wird das von *A* kommende und in *H* vorgewärmte Rohöl entbenziniert durch den bei *b* zuströmenden Dampf. Dieser Dampf besteht zum Teil aus Frischdampf, zum Teil aus Dampf, der schon zur Destillation von entbenziniertem Rohöl in Kolonne *II* gedient hat (*D. R. P.* 240 878 und 243 385). Das in Kolonne *I* abgetriebene Benzin wird im Kühler *C* niedergeschlagen und im Wasserscheider *D* aufgefangen. Das entbenzinierte Rohöl gelangt über D_1 durch Pumpe *E* nach *F* und von dort über *H* und *e* nach Kolonne *II* und wird hier durch den bei *f* zuströmenden überhitzten Dampf auf Leuchtöl abgetrieben. Zur besseren Reinigung der Leuchtöldestillate läuft ein Teil des in *G* zur Abscheidung kommenden Leuchtölkondensats über *g* nach Kolonne *II*, deren oberer Teil als Rektifikationsaufsatz wirkt. Das reine Leuchtölkondensat selbst sammelt sich schließlich im Kühler *K* und wird von dort durch Wasserabscheider D_2 abgezogen, der Rückstand läuft bei *N* ab.

Verarbeitung der verschiedenen Rohölsorten.

Die hier angegebenen Methoden und Apparate der Rohölverarbeitung veranschaulichen das Allgemeingültige des Destillationsprozesses. In den einzelnen Ländern erfährt er oft bedeutende Abänderungen, was eben mit dem Charakter der Rohöle und den örtlichen Absatzverhältnissen zusammenhängt. Frachtkosten für die Fertigprodukte spielen oft die ausschlaggebende Rolle, so z. B. bei Verarbeitung gewisser russischer Öle; wo, wie in Texas, verhältnismäßig benzinarme Öle verarbeitet werden müssen, der Benzinbedarf aber die Verarbeitung auf Benzin durch Cracken lohnt, werden diese Öle leicht auf Benzin verarbeitet werden können, bei anderen wieder, wie den mexikanischen oder californischen, spielt die Verarbeitung auf Asphalt oder auf Heizöl die wichtigere Rolle. Wo Gasöle in großen Mengen abfallen und die Preisspanne es gestattet, verarbeitet man die Gasölfraktionen auf Benzin; steigt der Preis der Gasölfraktionen durch ihre erhöhte Verwendung für Heizzwecke im Haushalt, so muß zur Benzinerzeugung anderes Ausgangsmaterial, das billiger ist, verwendet werden.

In Nord-Sumatra finden sich Erdöle mit 30% Benzin und 60% Leuchtöl, in Süd-Sumatra noch benzinreichere Öle. Jahrelang mußte das Benzin aufs Meer gelassen und verbrannt werden, weil jede Absatzmöglichkeit fehlte. Borneo-Öle wieder gaben an aromatischen Kohlenwasserstoffen reiche Benzine, die sich natürlich für die üblichen Verwendungszwecke wenig eigneten; im Kriege waren sie Ausgangsmaterial für die Trinitrotoluolerzeugung, das zu Kriegsbeginn sowohl in Deutschland als auch später von den Alliierten aus diesen Benzinen erzeugt wurde. Der eigenartige Charakter der Borneo-Leuchtöle bewirkte, daß man sie nur in ganz besonderen Lampen brennen konnte und daß amerikanisches und russisches Kerosin ohne weiteres mit Borneo-Benzin trotz der großen Frachtkosten in Wettbewerb treten konnte.

Wo durch Zollschutz und ähnliche Maßnahmen die einheimische Raffinierindustrie gegen die ausländische Konkurrenz geschützt wurde oder wird, wie dies in Österreich-Ungarn der Fall war, ergeben sich eben aus diesen Maßnahmen ebenfalls besondere Arbeitsbedingungen, welche die Technik in bestimmte Richtung drängen. Wenn z. B., was hier vorweggenommen sei, die moderne Crackdestillation in den Vereinigten Staaten einen so ungeheuren Aufschwung genommen hat, in Europa aber bedeutend zurückgeblieben ist, so liegt dies zum Teil nicht an technischen Schwierigkeiten oder Unmöglichkeiten, sondern an wirtschaftlichen Verhältnissen: Schwierigkeiten der Kapitalbeschaffung, Unsicherheit in bezug auf den fortdauernden Bezug einer Ölqualität, Schwankungen im Absatz infolge Unsicherheit der Regierungspolitik in bezug auf Zölle und Steuern, mangelnder Verkehrsmittel, Unterbietung durch die ausländische Konkurrenz und manchen anderen Faktoren. Hierzu kommt dann noch das Bestreben, sich, wie dies heute in Deutschland geschieht, durch Verwendung anderer Ausgangsmaterialien als Erdöl von ausländischem Bezuge unabhängig zu machen, indem zur Benzinerzeugung Kohle und andere Rohmaterialien herangezogen werden.

Diese wenigen Beispiele genügen, um zu zeigen, daß es zwecklos und unmöglich ist, für irgend eine Erdölprovenienz ein bestimmtes Verarbeitungsschema, wenn auch nur für einige Zeit gültig, anzugeben, und darum soll auch hier von der Angabe sog. „Ausbeutezahlen" abgesehen werden; sie haben immer nur sehr beschränkte Geltung.

Moderne Crackdestillation.

Die Faktoren, welche die Zersetzungserscheinungen bei Verarbeitung von Erdölen bewirken, sind vor allem Temperatur, Zeitdauer (Reaktionsgeschwindigkeit) und Druck; doch können sie auch durch Einwirkung von Chemikalien und katalytisch wirkenden Substanzen herbeigeführt werden, wobei die erwähnten Faktoren, je nach Bedarf, mit herangezogen werden, so daß man behufs Gruppentrennung die letztere (chemische) Zersetzungsmethode für sich betrachten kann. Gegenüber der ersteren spielt sie vorerst eine beschränkte Rolle.

Andauernde Temperatursteigerung unter Atmosphärendruck führt zu einer Zersetzung des komplexen Ausgangsmaterials, entweder in flüssige oder in gasförmige Produkte. Im ersten Falle treten als extreme Zersetzungsprodukte Gas und Koks, im zweiten Falle Teer und Koks auf. Die Zersetzung auf flüssige Produkte ergibt bei mittlerer Temperatur (bis etwa 500°) Kohlenwasserstoffe von Benzin-Charakter, bei höherer Temperatur (700—800°) solche von aromatischem Charakter. Bei darüber hinaus liegenden Temperaturen tritt die Ölgasreaktion ein.

Erfolgt die Erhitzung unter Druck, so wird (im Gegensatz zum vorgenannten Verfahren) die Verdampfung der unter Normaldruck nicht mehr flüssigen Anteile verhindert, der Siedepunkt dieser Anteile erhöht; das Cracken findet in flüssiger Phase statt. Man spricht von Cracken in dampfförmiger Phase, wenn nicht die Flüssigkeit, sondern ihre Dämpfe der jeweiligen Cracktemperatur ausgesetzt werden.

Bei dieser Einwirkung von Temperatur und Druck spielt, von der Natur des Ausgangsmaterials abgesehen, die Einwirkungsdauer, Crackdauer, eine außerordentlich wichtige Rolle. Sie steht in nahem Verhältnis zur Temperatur, so zwar, daß die Reaktionsgeschwindigkeit (bzw. Ausbeute) für je 10^0 Temperatursteigerung verdoppelt wird. Beträgt sie beispielsweise in einem konkreten Falle bei 375^0 (Arbeit in flüssiger Phase) 45^h, so stellt sie sich (immer auf die gleiche Benzinausbeute gerechnet und bei gleichem Druck) bei 400^0 auf 9^h, bei 425^0 auf $1^1/_2{}^h$. Sie beträgt bei 450^0 nur mehr 12′, bei 475^0 2′ und bei 500^0 20″.

Unter Berücksichtigung der obigen Hauptfaktoren hat CROSS (Handbook of Petroleum, 1928) die Spaltverfahren, wie folgt, einzuteilen versucht:

I. Spaltung in Dampfphase: *a)* ohne, *b)* mit Druckerhöhung, u. zw. jeweils bei hoher oder bei niedriger Temperatur.

II. Spaltung in flüssiger Phase: *a)* mit, *b)* ohne Destillation, u. zw. *a)* 1. ohne Druckerhöhung und ohne oder mit Chemikalieneinwirkung, *a)* 2. mit Druckerhöhung, *a)* 3. mit starker Druckerhöhung und Destillation unter Druckverminderung, *b)* 1. in diskontinuierlichem, *b)* 2. in ununterbrochenem Betrieb, wobei Heizzone und Reaktionszone getrennt oder ungetrennt voneinander sind.

Neben diesen Einteilungsgründen lassen sich noch eine Reihe anderer aufstellen, welche sich vor allem auf die Heizung (in Kesseln, in Rohren, in kombinierten Apparaten, unter Zirkulation der Flüssigkeit durch elektrischen Strom, durch Metallbäder u. s. w.), auf die Art und Weise der Koksabscheidunng und Abführung, auf die Art und Weise der Behandlung der Dämpfe, der Behandlung der verschiedenen Rückstände und Rückläufe, auf die Kombination mit Katalysatoren und Hydrierungsmitteln und viele andere beziehen. Scharfe Grenzen zwischen diesen Einteilungsgründen zu ziehen ist unmöglich, da die Patente diesbezüglich in die verschiedensten Gruppen gleichzeitig eingeordnet werden müssen.

Die Beobachtung, daß sich nach Abtreiben der Benzin- und Petroleumfraktion durch Verlangsamung des Erhitzens Zersetzungen ergeben, die sich äußerlich durch Fallen des *spez. Gew.* des Destillates sowie des Zündpunktes erkennen lassen, wurde schon in den Sechzigerjahren des vorigen Jahrhunderts gemacht und hat zur sog. Zersetzungsdestillation des pennsylvanischen Erdöls geführt, jedoch damals mit dem alleinigen Ziel, die Leuchtölausbeute zu erhöhen.

Ohne hier auf geschichtliche Details einzugehen, die teilweise schon (S. 529) angeführt sind, sei erwähnt, daß der steigende Benzinbedarf WILLIAM BURTON um 1912 veranlaßte, die Frage der Steigerung der Benzinausbeute wieder aufzunehmen und auf Grund der DEWAR-REDWOODschen Patente (s. u.) sein Verfahren (*A. P.* 1049 667) patentieren zu lassen. Damit wurde der Anstoß zur Crackindustrie im Großen gegeben. Wenngleich das BURTON-Verfahren, nach welchem 1922 bereits 880 Kessel der STANDARD OIL CO OF INDIANA arbeiteten, technisch längst überholt ist, wurden doch noch 1925 41% des gesamten Crackbenzins der Vereinigten Staaten nach diesem (modifizierten) Verfahren erzeugt (*Journ. Ind. engin. Chem.* **1928**, 1099). Der Erfolg des Verfahrens veranlaßte die Erdöltechniker, sich mehr als bisher mit dem Chemismus der Crackdestillation zu befassen. Man kann die Resultate aus dem ungeheuren Quellenmaterial, welches Wissenschaft und Praxis auf diesem Gebiete in den letzten 15 Jahren angehäuft hat, dahin zusammenfassen, daß in der Praxis neben den eigentlichen Spaltvorgängen auch Kondensationen, Polymerisationen vor sich gehen und daß sich je nach dem Ausgangsmaterial und den Arbeitsbedingungen ein gewisses Gleichgewicht zwischen beiden Vorgängen einstellt. Man hat natürlich versucht, durch Zersetzung reiner Kohlenwasserstoffe oder bestimmter Kohlenwasserstoffgruppen den Vorgang bei diesen einzelnen

Gruppen zu studieren. In der Praxis verhalten sich aber die Gruppengemische viel verwickelter, und was man heute über den Spaltvorgang weiß, stammt mehr aus den Großbetriebserfahrungen mit den einzelnen Verfahren und aus Feststellungen auf Grund der Untersuchung der Produkte in bezug auf den Gehalt an verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen bzw. in bezug auf die Verschiebung des bezüglichen Gehaltes an diesen einzelnen Gruppen gegenüber dem Ausgangsmaterial als aus rein wissenschaftlich-theoretischer Erkenntnis.

BURTON hat beispielsweise als einen Vorzug seines Verfahrens angegeben, daß durch Zersetzung einer bestimmten Fraktion aus paraffinbasischem Rohöl ein Crackbenzin erhalten wird, das nur wenig ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält. Die Tendenz der Spaltung gesättigter Kohlenwasserstoffe geht naturgemäß dahin, wieder niedriger molekulare gesättigte und daneben ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu bilden. Aber diese Behauptung der Bildung von Kohlenwasserstoffen mit nur geringem Gehalt an ungesättigten Verbindungen wurde durch Nachkontrolle nicht restlos bestätigt.

Andere haben gemeint, daß der Chemismus hauptsächlich durch die Druckwirkung beeinflußt werde, und man ist dadurch in der Praxis zur Verwendung immer höherer Drucke gekommen. Schon BENTON hat bei hohem Druck gearbeitet. CROSS arbeitet bei 50 *Atm.* So sind, je nach den Arbeitsbedingungen, die Resultate divergierend. BROOKS und Mitarbeiter (*Chem.-Ztg.*, Chem. Techn. Übers. **1916**, 118) erhielten vorwiegend neben geringen Mengen Naphthenen als Spaltungsdestillat normale Paraffinkohlenwasserstoffe, ELLIS und WELLS ungesättigte (*Chem.-Ztg.*, Chem. Techn. Übers. **1917**, 147) Kohlenwasserstoffe. Will man die unzähligen Versuchsresultate vergleichen, so ist dies nur möglich, wenn man einheitliche Untersuchungsmethoden vereinbart, bei denen die verschiedenen Faktoren systematisch innerhalb bestimmter Grenzen variiert werden. In jüngster Zeit haben SSACHANOW und TILITSCHEJEFF (*Petroleum* **23**, 521 [1927]; *B.* **62**, 658 [1928]), speziell im Hinblick auf die Vercrackung russischer Erdöle, sich eingehend mit systematischer Untersuchung in Normalapparaten beschäftigt, und ihre Feststellungen sind von außerordentlichem Wert.

Sie stellten die schon oben erwähnte Beziehung zwischen Crackdauer und Zeit bei einmaligem Durchsatz von paraffinhaltigem Destillat und einer gegebenen Maximalausbeute an Benzin fest, ferner die enge Beziehung zwischen Koksausbeute und Benzinausbeute. Die Geschwindigkeit der Bildung der Koksausbeute ist denselben allgemeinen Gesetzen wie jene der Benzinausbeute unterworfen und natürlich von der chemischen Zusammensetzung abhängig. Allgemein bilden paraffinhaltige Kohlenwasserstoffe weniger Koks als paraffinfreie oder asphaltische. Die Paraffine zersetzen sich beim Cracken in ungesättigte und Methankohlenwasserstoffe. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe können sich beim langen Cracken teilweise polymerisieren und sich dabei in höher siedende Kohlenwasserstoffe verwandeln, die dann aus Naphthenen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Paraffinen und vielleicht aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen. Die thermische Zersetzung der letzteren wird vor allem von den Seitenketten beeinflußt. Je länger die Seitenketten sind, desto unbeständiger werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die Methylgruppe ist am stabilsten und wird unter den gewöhnlichen Crackbedingungen nicht beeinflußt. Das Auftreten von aromatischen Kohlenwasserstoffen im Crackbenzin und -petroleum erklärt sich durch die Dehydrogenisation der Naphthene und besonders durch Zersetzung der hochmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffe in einfachere. Mit dem Steigen des Gehaltes an aromatischen Kohlenwasserstoffen (*spez. Gew.* der Crackdestillate über 1) mit kurzer Seitenkette geht die Geschwindigkeit der Zersetzung zurück; es beginnen die Kondensationsreaktionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe, gekennzeichnet durch Entstehen von Teerprodukten, Wasserstoff, gasförmigen Kohlenwasserstoffen und Koks.

Es hängt im großen und ganzen die Koksbildung von der fraktionellen Zusammensetzung des Ausgangsmateriales ab. Kerosin bildet praktisch keinen Koks, Solaröl und Spindelöl sehr wenig, Maschinenöl viel. Beim Cracken von Teeren verläuft der Vorgang hauptsächlich in der Richtung der Koksbildung. Die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt ebenfalls von der fraktionellen Zusammensetzung des Ausgangsmateriales ab. Leichtes Solaröl wird annähernd 2mal so langsam zersetzt wie Rückstand, Kerosin 5mal so langsam wie leichtes Solaröl. Je 10° Temperaturanstieg entsprechen ungefähr einer Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit. Es besteht ferner Zusammenhang zwischen Beschränkung der Gasolinausbeute und Eigenschaften des Rückstandes, insbesondere im Hinblick auf seinen Coldtest, seine Viscosität und dementsprechend seine Eignung als Heizöl. Über eine gewisse Grenze hinaus bewirkt bei den sog. Tank- oder Kesselsystemen Druckerhöhung eine Verringerung der Benzinausbeute; desgleichen bewirkt Druckerhöhung eine Herabminderung des Gehaltes der Crackbenzine an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, und die beim Cracken gebildeten

Olefine zeigen keinen Zusammenschluß ihrer Ketten. Während Paraffinkohlenwasserstoffe beim Cracken keinen Koks geben, neigen aromatische zu beträchtlicher Koksbildung. Aus sehr sorgfältig durchgeführten Versuchen ergibt sich, daß dem Druck nicht jene ausschlaggebende Bedeutung zukommt, wie man bisher angenommen hat, daß ferner bei einer gewissen Optimaltemperatur, die etwa mit 450 – 475° festgestellt wurde, gearbeitet werden kann; Arbeit bei Temperaturen darunter ergibt keine geringere Koksbildung, dagegen Arbeit bei höherer Temperatur rasch steigende Koksbildung. Die beim Cracken entstehenden Harze neigen zu Kondensationen in der Richtung der Bildung von Carboiden (Koks). Bei erhöhter Arbeitstemperatur sinkt der Gehalt an Harzen und steigt demzufolge jener an Carboiden. Die Reihenfolge der Bildung der Kondensationsprodukte ist wahrscheinlich: aromatische Kohlenwasserstoffe → Harze → Asphaltene → Carboide. Da Paraffinkohlenwasserstoffe beim Cracken keine Tendenz zeigen, Kondensationsprodukte zu bilden, entsteht auch mangels Vorhandenseins dieser kein Koks. Die Behauptung, daß beim Cracken Olefine in Naphthene verwandelt werden, ist durch die Versuche nicht bestätigt worden. Im allgemeinen ist der Mechanismus der Aufspaltung der Seitenketten aromatischer und Naphthenkohlenwasserstoffe noch relativ wenig bekannt.

Auf Grund ihrer Versuche unterscheiden SSACHANOW und TILITSCHEJEFF prinzipiell drei verschiedene Crackverfahren: 1. sog. leichtes Cracken mit dem Endzweck der Herstellung manipulierbarer Heizöle, 2. solches zur Herstellung von Benzin- und Heizöl (welches also den allergrößten Teil der modernen Crackverfahren umfaßt), 3. Verfahren, welche die Erzeugung von Benzin und Koks zum Zwecke haben.

Das Ausmaß der Bildung von Crackbenzin und Crackkerosin hängt nur von Zeit und Temperatur, nicht aber vom Druck ab. Bei jedem Petroleumprodukt entspricht einer bestimmten Benzinausbeute eine bestimmte Koksausbeute; diese Beziehung ist für das betreffende Petroleumprodukt charakteristisch und unabhängig von der Temperatur.

Die praktischen Folgerungen aus diesen Feststellungen gehen dahin, daß es nicht so sehr die Benzinausbeuten sind, welche die Details einer Crackanlage bestimmen, sondern die Koksausbeuten, welche man bei Verarbeitung bestimmter Ausgangsmaterialien vermöge der Natur derselben erhält. Je nachdem die verschiedenen Methoden und Apparate die Koksfrage in mehr oder minder günstigem Sinne lösen, sind sie zur Verarbeitung eines bestimmten Ausgangsmateriales besser oder schlechter als Konkurrenzmethoden und -apparate geeignet.

Was die Gegenüberstellung der Verfahren in Dampfphase und flüssiger Phase anlangt, so wird für die Dampfphaseverfahren als Nachteil angegeben, daß die gebildeten Crackbenzine stark ungesättigten Charakter aufweisen, daß die Wärmeübertragung schlecht und die Ausbeute gering sei, wogegen aber erklärt wird, daß sich bei einem Verlust von nur 5% durch Gas und Koks leicht ein Benzin mit nur höchstens 25% Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen erhalten läßt, wenn man die Cracktemperatur mäßig hält und hinreichend lange reagieren läßt, wobei dann die Schwierigkeiten der Koksmanipulation unbedeutende seien. Was die beim Cracken in Dampfphase gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe anlangt, so sind es hauptsächlich die Diolefine oder ihre isomeren Diacetylene, welche Schwierigkeiten veranlassen. Besonders wichtig ist beim Dampfphaseprozeß sorgfältige Temperaturregulierung.

Seit man von der fixen Idee der Schädlichkeit der ungesättigten Anteile im Crackbenzin abgekommen und zu der entgegengesetzten Ansicht gelangt ist, daß gerade diese Anteile wegen ihrer besonderen Antiklopfwirkung für das Motorbenzin wünschenswert seien, hat man sich dem Dampfphaseverfahren, welches man zugunsten des Verfahrens in flüssiger Phase nach den Versuchen von RITTMANN verlassen hatte, in letzter Zeit wieder mehr zugewendet.

Die Vorteile des Arbeitens in flüssiger Phase liegen in der Erhöhung des Siedepunktes beim Arbeiten unter Druck, wodurch die schweren Kohlenwasserstoffe viel leichter als im dampfförmigen Zustande gewünschten kontrollierbaren Arbeitsbedingungen ausgesetzt werden können.

Man hat hierbei die Apparaturen zur Arbeit in flüssiger Phase zu unterscheiden in solche, welche mit Kesseln, also bedeutenden Flüssigkeitsmengen, und solche, die mit Röhren, Schlangen, daher geringen Flüssigkeitsmengen, arbeiten. Letztere haben den Vorteil weit größerer Wärmeökonomie, großer Durchflußgeschwindigkeit des Öles, mit der unbedeutender Absatz von Kohlenstoff verbunden ist, größerer Benzinausbeute in einer gegebenen Zeit und besserer Möglichkeit der Kontrolle der Arbeitsbedingungen. Die Frage der Koksbildung spielt aber hier immerhin eine große Rolle, auch dann, wenn, wie bei allen neueren Systemen, Koksbildung in den Schlangen selbst fast ausgeschlossen und diese in nachgeschaltete Apparate, die unter den verschiedensten Namen (Reaktor, Verdampfkammer, Expansionskammer, Digestor u. s. w.) stets dasselbe bezwecken (Scheidung von Verdampftem und Unverdampftem), verlegt wird. Diese Apparate füllen sich allmählich mit Koks an bzw. mit jenem Koks, der aus den mehr oder minder kokshaltigen Rückständen sich absetzt. Nach mehr oder minder langer Arbeitszeit muß behufs Reinigung abgestellt oder abgeschaltet werden.

Es ist heute gelungen, auch diese, die Leistungsfähigkeit der Apparate sehr schädigende Schwierigkeit durch Änderung der Arbeitsmethode weitgehend zu beheben, die Koksbildung wesentlich herabzusetzen und die Turnusdauer dadurch zu verlängern.

Diesen Verfahren der Arbeit in flüssiger oder Dampfphase unter Zuhilfenahme von Temperatur und Druck stehen die Verfahren gegenüber, bei welchen von Chemikalien, Katalysatoren u. s. w. Gebrauch gemacht wird. In erster Linie kommen Wasserdampf bzw. Aluminiumchlorid in Frage. Die Verwendung von Dampf bezweckt seine Zersetzung in Wasserstoff und hydrierende Einwirkung des letzteren. In gewissem Sinne gehören hierher bereits auch die Verfahren, wie sie BERGIUS, die *I. G.* und andere Erfinder eben jetzt in den Großbetrieb zu übertragen beschäftigt sind, und welche auf direkter Einwirkung von Wasserstoff unter Druck oder von Gasen, welche Wasserstoff enthalten (Generatorgas, Wassergas u. s. w.), beruhen. Aus der Zahl der vielen Chemikalien, welche zur Spaltung der Öle in Vorschlag gebracht worden sind, hat sich einzig und allein Aluminiumchlorid im Großbetriebe durchgesetzt.

Schon im Jahre 1877 haben FRIEDEL und CRAFTS das *E. P.* 4769 auf die Behandlung von Erdöl mit Aluminiumchlorid bei 100–600° genommen. Diese und spätere Versuche, auch mit Zinkchlorid, haben erst wieder praktisches Interesse gewonnen, als es MCAFEE gelang, das Verfahren für den praktischen Betrieb auszuarbeiten. GRAY, der die Versuche von MCAFEE angeregt, hat ebenfalls das Aluminiumchloridverfahren patentiert. Dieses krankte an der Schwierigkeit der Regeneration des Aluminiumchlorids; doch ist es in neuerer Zeit anscheinend gelungen, Regenerierungsmethoden auszuarbeiten. Daß die nachfolgenden Vorschläge sämtlich an der Materialfrage und den hohen Temperaturen scheitern werden, ist wahrscheinlich. BURGHESS (*A. P.* 1 401 113) will den Crackrückstand erhitzen behufs Bildung von *HCl* und Aluminiumcarbid und Rückverwandlung des letzteren in Chlorid, oder man leitet den Schlamm mit einem Gas in geschmolzenes Metall und kondensiert die Aluminiumchloriddämpfe (DANCKWARDT, *A. P.* 1 665 406), oder man hydriert nach DANNER (*A. P.* 1 582 131) unter Cracken, wodurch leichtere, gesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten werden und das Aluminiumchlorid in Freiheit gesetzt wird, oder man laugt mit Wasser aus, dampft die Lauge ab, röstet und behandelt mit Salzsäuredämpfen (MCAFEE, *A. P.* 1 144 304) u. s. w. KOETSCHAU hat dann statt Aluminiumchlorids eine Verbindung von Aluminiumchlorid mit Kohlenwasserstoff vorgeschlagen.

Eine Sonderstellung nehmen jene Verfahren ein, welche vorzugsweise in flüssiger Phase arbeiten und besondere Heizmethoden anwenden, in der Hauptsache Metallbäder, wie das jüngst patentierte BLÜMNER-Verfahren (*D. R. P.* 338 846, 340 991, 431 516, 439 044, 439 712; *A. P.* 1 573 370), oder Wärmezufuhr durch heiße Gase, nach PORGES und STRACHE (*D. R. P.* 301 801; *Ö. P.* 78052, 79461, 79473, 80473, 84643; *A. P.* 1 205 578), oder elektrische Erhitzung in verschiedenen Ausführungsformen.

Die Zahl der Crackpatente ist Legion. Eine gute Zusammenstellung über die wichtigsten Crackpatente aus dem Jahre 1927 (222 Patente!) und über zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten auf diesem Gebiete haben G. EGLOFF und C. D. LOWRY jr. im Journ. Inst. Petroleum Technologist **14**, 558–611, gegeben. Nur wenige haben angesichts der bedeutenden, zur Übertragung in den Großbetrieb erforderlichen Geldmittel praktische Anwendung gefunden, was darum hier gesagt sei, weil die Nichtverwendung vieler noch kein Grund zur abfälligen Kritik sein darf.

Von historischem Interesse ist das erwähnte Patent von G. L. BENTON (*A. P.* 342 564/5 [1886), das Erhitzen in einer Schlange bei 35 *Atm.* Druck und Verdampfen in einer Kammer unter niedrigerem Druck schützt, und das Verfahren von SCHUCHOW und GAWRILOW (*Russ. P.* 4782 [1891]), nach welchen ebenfalls in einer Rohrschlange unter beträchtlichem Druck erhitzt und in einem darüber montierten Scheidegefäß Flüssigkeit und Dämpfe getrennt werden. Bei dem Verfahren von DEWAR-REDWOOD (*E. P.* 10277 [1889], 13016 [1889]) steht die ganze Apparatur mit Einschluß der Kühler unter dem Druck eingeleiteter Gase. Historisch wichtig sind ferner das *E. P.* 5971 [1891], das *D. R. P.* 37728 von KREY, ebenfalls ein Druckverfahren, und das bereits erwähnte *E. P.* 3345 [1865] von YOUNG.

In erster Linie sind es neben dem älteren BURTON-Verfahren, welches im Laufe der Zeit wesentlich modifiziert wurde, die Verfahren von CROSS, DUBBS, HOLMES-MANLEY, ISOM, JENKINS, FLEMING und MCAFEE, welche eine Rolle spielen und daher im nachfolgenden näher geschildert werden sollen. Hierzu kommt das in jüngster Zeit Interesse erregende BLÜMNER-Verfahren und das GYRO-Verfahren zur Arbeit in Dampfphase.

Über die synthetischen Benzine sei folgendes gesagt: Zur Zeit stellt die *I. G.* durch Hydrierung von Braunkohlen und besonders Braunkohlenschwelteer und Erdölrückständen die sog. Kohlenöle her, aus denen durch Destillation und Raffination Benzine, Schmier- und Heizöle gewonnen werden. Nach Chem. Fabrik **1929**, 34,

dürfte in absehbarer Zeit mit einer Jahresproduktion von 200 000 *t* Benzin zu rechnen sein, das, mit Eisencarbonyl klopffest gemacht, als Motalin verkauft wird. Auch der *Verein* nimmt die Hydrierung von Braunkohlenteer auf. Die GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG, Duisburg-Meiderich, will Steinkohle nach dem Verfahren von BERGIUS verflüssigen, u. zw. sollen nach Laboratoriumsversuchen aus 1 *t* Kohle etwa 150 *kg* Benzin, 100 *kg* Treiböle und 80 *kg* Schmieröle erhalten werden. Die Anlage ist noch im Bau (*Chem.-Ztg.* **1928**, 228). Das Verfahren von FRANZ FISCHER, der aus Wassergas und geeigneten Katalysatoren ohne Druck flüssige Kohlenwasserstoffe erhält, ist nicht über das Versuchsstadium gediehen. Die Verfahren werden unter Kohleveredlung beschrieben. Hochsiedende Anteile des Erdöls, die sich schwer vercracken lassen, können durch Hydrierung unter Druck in Benzin u. s. w. umgewandelt werden. Nach neueren Mitteilungen (Chem. Fabrik **1929**, 397) scheint die STANDARD OIL CO. dieses Verfahren zusammen mit der *I. G.* im Großbetriebe (15 000 *t*) durchführen zu wollen.

BURTON-Verfahren: *A. P.* 1 049 667, 1 055 707, 1 105 961, 1 112 113, 1 119 700, 1 221 790, 1 122 022/3, 1 160 689, 1 167 884, 1 448 254 (CLARK); ferner BURTON-CLARK: *A. P.* 1 388 514, 1 405 286, 1 566 828, 1 578 802 u. s. w. STANDARD OIL OF INDIANA: *D. R. P.* 306 282, 358 299, 380 322, 385 771, 391 234.

Das ursprüngliche BURTON-Patent schützt ein Verfahren zur Destillation paraffinbasischer Kohlenwasserstoffe bis 500° F *Kp* (260°) zur Herstellung von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen der gleichen Reihe, indem bei einer Temperatur von 650–850° F (343,3–454,4°) unter 4–5 *Atm* Druck destilliert wird, wobei dieser Druck im Apparatesystem mit Einschluß der Kühler aufrechterhalten wird.

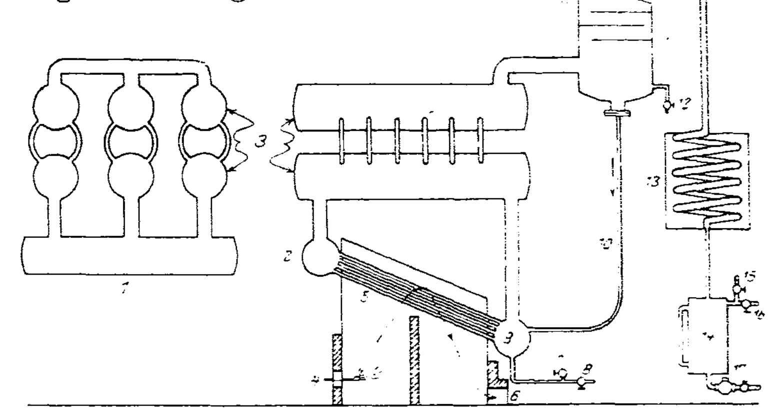


Abb. 303. BURTON-Crackverfahren (modifiziert).
1 Stirnansicht; *2* Oberer Rohrsammelstutzen; *3* Trommeln; *4* Ölheizung; *5* Rohre; *6* Rauchkanal; *7, 8* Ablässe; *9* Unterer Rohrsammelstutzen; *10* Dephlegmatorrücklauf; *11* Dephlegmator; *12* Ablaß; *13* Kühler; *14* Vorlage; *15, 16* Gasableitungen; *17* Destillatmeßapparat.

Man verwendete starkwandige Kessel mit aufwärts steigenden Geiströhren, welche Kessel und Kühler verbanden und gleichzeitig als Rücklauf dienten. Man erhielt hierbei etwa 5% Druckdestillat von 48–52° *Bé* (0,7885 bis 0,7711) und einen relativ weichen Koks, den man jeweils entfernen mußte. Die Tourdauer (Füllung bis Füllung) betrug 48 h. Der Apparat wurde dann durch CLARK (*A. P.* 1 149 496, 1 129 034, 1 132 163), A. S. HOPKINS (*A. P.* 1 199 464), R. E. HUMPHREYS (*A. P.* 1 122 002/3, 1 119 700) u. s. w. verbessert.

CLARK baute die schräg liegenden Heizrohre in die Feuerung ein, die mit dem eigentlichen Kessel, wie dies im Dampfkesselsystem üblich ist, verbunden wurden. Hierdurch wurde ein besseres Heizsystem geschaffen, da man die große Menge Öl nicht direkt heizen mußte. HOPKINS verbesserte das Verfahren, indem er die Geistrohr- und Rücklaufleitung gleichzeitig für Einführung des Frischöles und damit zum Wärmeaustausch verwendete. HUMPHREYS u. a. bauten falsche Böden in die Kessel ein und zogen diese zur Koksablagerung und zur Vergrößerung der metallischen Heizfläche heran und schufen Einrichtungen, die Kessel unter Druck zu füllen, was sich mit Ausgleichsleitungen bewerkstelligen läßt. Die neueste Ausführung des BURTON-Kessels zeigt Abb. 303.

Wie schon erwähnt, verläßt die STANDARD OIL OF INDIANA, welche zuerst in ihrer großen Raffinerie in Whiting dieses System eingeführt hat, selbst diese Einrichtungen und ersetzt sie durch andere (HOLMES-MANLEY u. s. w.).

CROSS-Verfahren. W. M. CROSS: *A. P.* 1 203 312, 1 326 851, 1 540 764, 1 621 475, 1 624 489, 1 624 889, 1 643 446, 1 644 991, 1 666 119, 1 667 883 u. s. w. ROY CROSS: *A. P.* 1 255 138, 1 423 500, 1 437 229, 1 515 733, 1 587 491, 1 622 573, 1 623 018, 1 624 778, 1 631 401 u. s. w.

Eine schematische Übersicht über das bei bis 50 *Atm.* Druck arbeitende CROSS-Verfahren und eine Gesamtübersicht über die Anlage zeigen die Abb. 304 und 305. Beschickungsmaterial ist Gasöl von 32–36° *Bé* (0,865–0,844).

Die Pumpe *1* nimmt das Gasöl durch Leitung *30*, welche es wieder aus der Zulaufleitung *24* entnimmt, bei geschlossenem Ventil *28* und offenem Ventil *29*. Durch den Wärmeaustauscher gelangt das Öl in den Dephlegmator *17* und wird in dessen Schlange auf etwa 350° F (176,7°) erhitzt. Von da gelangt es durch Leitung *23* in die oberen Schlangen, von etwa 168 *m* Länge, des Ofens *3*, läuft durch diese abwärts, dann aus dem Ofen weg und in die Bodenrohre der Schlangen *4*, von ebenfalls etwa 168 *m* Länge. Ofen *5* wird geheizt. In Schlange *4* steigt das Öl nach oben, durchströmt Leitung *7*, in der Regel mit einer Temperatur von 850° F (453,4°). Das Öl steht unter 600 *tt* (42 *Atm.*) Druck, so daß viel weniger Wärme zur Durchführung des Crackprozesses erforderlich ist, als bei niedrigerem Druck, wo viel Wärme durch Verdampfung verlorengeht. Beim Durchströmen des Öles durch Leitung *7* in die Reaktionskammer *9* findet nur sehr geringe Umwandlung in Benzin statt. Letztere erfolgt vielmehr in der Reaktionskammer *9*, in der das Öl zumindest 15′ verweilt und wo aller während des Crackens gebildeter Kohlenstoff sich absetzt. Die Reaktionskammer wird nicht von außen geheizt, sondern ist möglichst vollkommen gegen Wärmeverluste durch beste Isolierung geschützt. Sie besteht aus einem einzigen Schmiedestück mit 3 Zoll starken Wänden, ohne Schweißstellen und Nieten, etwa 12 *m* lang, 95 *cm* innerem und 110 *cm* äußerem Durchmesser. Der ganze Temperaturabfall, der sich auf etwa 100° F (37,8° C) beläuft, erfolgt durch das Cracken. Normal wird etwa $^1/_3$ des Öles in Benzin umgewandelt, eine Menge, die 10mal so groß ist wie jene, die man erhalten würde, wenn man das Öl

Abb. 304. Schema einer CROSS-Anlage.

aus der Reaktionszone weg bei 100 *tt* (7 *Atm.*) Druck direkt verdampfen ließe. Das „synthetische Rohöl" mit dem entstandenen Gas fließt durch Ventil *12*, welches den Druck automatisch reguliert, ab und gelangt in den Verdampfer, oder die Blase *13*, welche beinahe bei Atmosphärendruck arbeitet. Bei Gasöl als Beschickungsmaterial destillieren hier 90% ab. Die Blase ist mit Flüssigkeitsstandregulator *15* und Ablaß *25* für den Rückstand (in den Kühler bzw. die Heizölvorlage) versehen. *16* ist ein Flüssigkeitsabscheider, welcher dazu dient, die mitgerissene Flüssigkeit zurückzuhalten. In Turm *17* wird der Rücklauf kondensiert und sein Flüssigkeitsstand durch den Regulator *32* reguliert. Dieser Rücklauf, aus Kerosin und Gasöl bestehend, gelangt durch Leitung *31* im Wege einer Schlange in ein Gefäß *19*, von da durch Leitung *27* in den Behälter für Rücklauf behufs Recrackung. Das synthetische Benzin, zusammen mit dem permanenten Gas, gelangt durch Leitung *18* in die Kühlschlangen und Kühlstock *19*, von da in den Gasabscheider *20* und durch Leitung *22* in den Vorratsbehälter. Das Gas selbst wird entbenziniert und dann der Heizung *5* zugeführt, welche, einmal in Betrieb gesetzt, durch das Gas hinreichend unterhalten wird. Die Ofentemperatur ist ungefähr 732°, das Rohbenzin gibt nach Raffination und Rohdestillation 60–70% Fertigbenzin, der Rückstand geht in den Prozeß zurück. Durch Einschaltung von Blasentürmen ist neuerdings auch die Redestillation erspart worden. Die Arbeitsdauer schwankt von 6 bis 30 Tagen; sie beträgt bei Kerosin normal 20–25 Tage bei 400 Faß täglicher Benzinausbeute. Das Benzin enthält wenig Olefine und ungesättigte Verbindungen. Die gegenwärtig gebauten Typen erzeugen 800–900 bzw. 1500–1750 Faß täglich. Verbindet man mit Anlagen zur Raffination in Dampfphase, so erhält man direkt marktfähiges, wasserhelles Benzin. Neuerdings ist die Rohölabblaseeinrichtung direkt mit der Crackapparatur verbunden worden.

Das CROSS-Verfahren wird angewendet von der STANDARD OIL OF INDIANA & NEW YORK, SHELL PETROLEUM CO, MARLAND RFG. CO, PURE OIL CO, ATLANTIC RFG. CO, SUN OIL CO, MAGNOLIA PETROLEUM CO, UNION OIL CO OF CALIFORNIA, RICHFIELD OIL CO u. s. w.

DUBBS[1]-Verfahren der UNIVERSAL OIL PRODUCTS CO., Chicago.

[1] Außer dem *D. R. P.* 370 470 sind noch zahlreiche *A. P.* auf den Namen J. A. DUBBS, C. P. DUBBS, L. A. DUBBS, EGLOFF, GARY u. s. w. erteilt.

Die Dubbs-Crackanlage besteht aus einer kontinuierlichen Heizschlange, z. B. 50 Rohre je 30 Fuß Länge, z. B. etwa 450 *m* bei etwa 150 m^2 Heizfläche, welche, wie aus der Abb. 306 ersichtlich, in einem Ofen liegen, der von der Seite her geheizt wird. Die Rohre stehen in Verbindung mit einer Expansionskammer, Verdampfer, diese wieder mit einem Dephlegmationsturm, dem ein Druckdestillatwasserkühler und eine Vorlage für Druckdestillat folgen. Der Arbeitsgang ist an der Hand der schematischen Abb. 306 auf S. 560, welche eine moderne Ausführung wiedergibt, zu erkennen.

Das zu crackende Öl wird durch Pumpe *A* in den Abblasekühler *C* oder in den Dephlegmator *H* gedrückt, oder kommt direkt in die Heizrohre *I* durch die Röhren *E*, oder nur teilweise direkt in die Heizrohre, während der andere Teil in den Abblasekühler *C* gelangt. Der in letzteren eintretende Anteil kommt dort in direkte und innige Berührung mit den aus der Abblasekammer *Q* entwickelten Dämpfen, so daß die Temperatur des Beschickungsöles durch die Kondensation eines Teiles dieser Dämpfe erhöht wird. Öl und Kondensat gelangen durch *G* in den Dephlegmator *H*, wo das vorgewärmte Material durch Berührung mit den heißen Dämpfen noch höher erwärmt wird. Abwechselnd kann ein Teil des Beschickungsöles oder das ganze sowie das Kondensat direkt aus dem Abblasekühler *C* durch Leitung *E* in die Heizrohre *I* gelangen. Die Ventile *OO* gestatten, die Menge des Öles, welches teils in die Heizschlange, teils in den Dephlegmator *H* befördert wird, zu kontrollieren. Das Rohmaterial gelangt so mit etwa 385° in die Rohrschlange. Durch Verbrennung in der Kammer *L* des Ofens *F* erfolgt die Heizung der Rohre *I*, wodurch die Cracktemperatur auf etwa 460° gebracht wird; hierbei durchströmen die Verbrennungsgase im Oberteil der gezeichneten Zwischenmauer angebrachte Löcher, so daß Heizgase und Öl im Gegenstrom aneinander vorbeifließen. Das Öl gelangt aus der Schlange durch *J* in die Reaktionskammer *K*, welche von außen nicht erhitzt, sondern gegen Wärmeverlust sorgfältig durch Isolierung geschützt wird. Eine Abzugsleitung *N*, versehen mit Kontrollventil *P*, dient zur Ableitung des Rückstandsöles, welches durch Leitung *O* in die Abblasekammer *Q* läuft. Letztere steht unter niedrigerem Druck als die Reaktionskammer, damit die im Rückstandsöl noch vorhandenen leichten Anteile verdampft werden, welche in den Abblasekühler *C* gelangen, wo sie, wie erwähnt, mit der frischen Beschickung in Berührung kommen und dadurch einen Teil ihrer Wärme unter teilweiser Kondensation an diese abgeben. Aus dem Boden der Abblasekammer *Q* fließt der von den leichten Anteilen befreite schwere Rückstand ab. Das im Abblasekühler *C* nicht kondensierte Öl gelangt durch Leitung *R* in die Kühlschlange *S* und dann in das Sammelgefäß *T*. Das heiße Rückstandsöl aus dem Abblasekühler *C* kann durch eine Kühlschlange *E* abgelassen oder noch heiß zur Verbrennung in die Feuerung geleitet werden. Die aus der Reaktionskammer *K* oben durch Leitung *X* entweichenden Dämpfe gelangen in den Dephlegmator *H*, wo sie sich mit dem bereits vorgewärmten Beschickungsmaterial mischen. Indem man durch Druckdestillat kühlt, wird eine scharfe Temperaturregulierung der den Dephlegmator verlassenden Dämpfe erzielt. Zu diesem Zwecke preßt eine

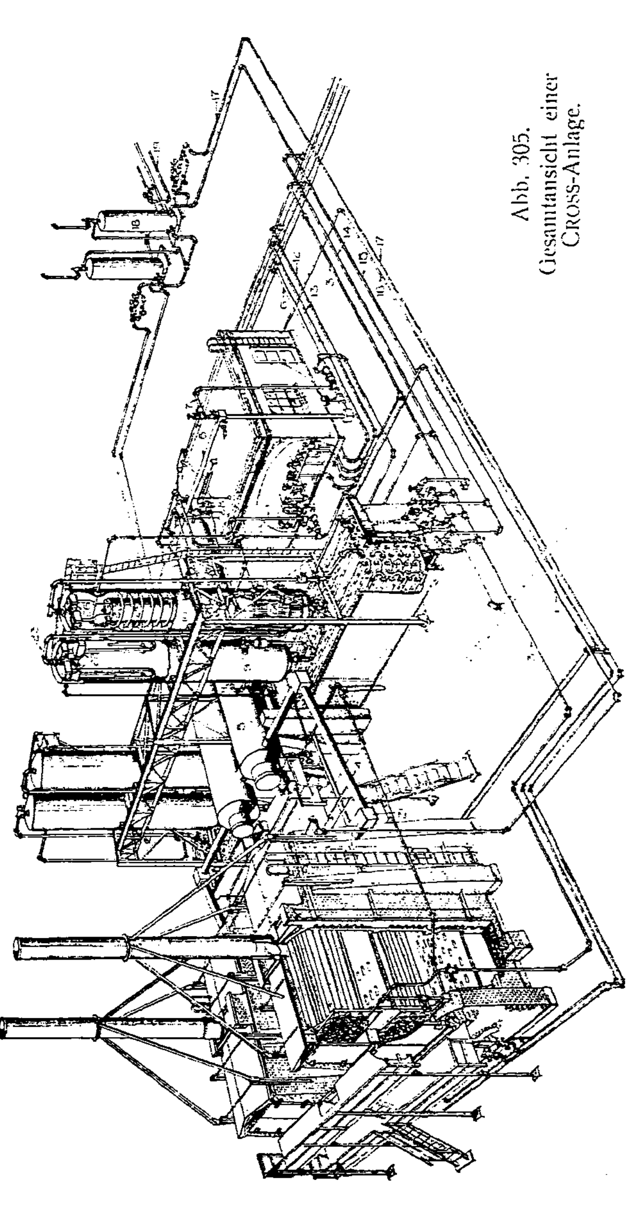


Abb. 305. Gesamtansicht einer Cross-Anlage.

Pumpe Y aus dem Druckdestillatbehälter HH einen Teil des Druckdestillates durch die Rezirkulationsleitung Z in eine im Oberteil des Dephlegmators H eingebaute Brause AA. Das Rückflußkondensat, gemischt mit frischem Beschickungsmaterial, gelangt durch das Rückflußrohr BB in die Heißölpumpe DD und von da durch Rohr EE in die Heizrohre. Durch die kombinierte Kühl- und Rückflußwirkung von Frischöl und Druckdestillat ist es möglich, die Beschaffenheit der durch Rohr FF den Oberteil des Dephlegmators verlassenden Dämpfe äußerst scharf einzustellen. Diese Dämpfe werden in der Kühlschlange GG kondensiert und gelangen als Druckdestillat in die Vorlage HH, welche unter dem Betriebsdruck des ganzen Systems steht. Zwischen Kühlschlange und Vorlage sind ein Flüssigkeitsmesser SS, eine Gasscheidekammer JJ und ein Siphon LL eingeschaltet. Mit Hilfe des Gasventils RR reguliert man den Betriebsdruck; das Überschußgas aus der Vorlage HH, zusammen mit jenem, welches unter Druckreduktion im Gasabscheider JJ entsteht, wird abgeleitet, gelangt durch Rohrleitung KK entweder in eine Entbenzinierungsanlage oder in die Heizkammer oder kann zur Umwandlung in chemische Produkte oder für andere Zwecke (Anreicherung von Wassergas) aufgestapelt werden. An der Reaktionskammer K befindet sich noch das Mannloch B; es ist ferner die Leitung U für das Rückstandsöl angeschlossen, das im Kühler W kondensiert wird.

Das beschriebene Verfahren läßt sich etwa 30 Tage durchführen, wobei sich, je nach Qualität des Rohmaterials, nur ganz geringe Mengen Koks, etwa 1 ℔ bis hinauf zu einigen Pfund pro Faß Beschickung, abscheiden. Beispielsweise erhielt man in 35tägiger Arbeitsdauer aus 19 749 Faß Kansasgasöl bei 15 *Atm.* Betriebsdruck 67 % Druckdestillat von 0,756 *spez. Gew.*, 28,5 % Rückstandsöl von 1,01 *spez. Gew.* und 0,05 ℔ Koks pro Faß Beschickung. Bei einmaligem Durchsatz ergaben sich 55,6 % Benzin und 10 % Ofen- oder Dieselöl. Ebenso ergaben 37 600 Faß rumänische Paraffinabfälle bei 30tägiger Chargendauer neben 1 ℔ Koks pro Faß 40,1 % Benzin und 15 % Ofen- oder Dieselöl.

Durch eine besondere Abänderung des Verfahrens läßt sich direkt auf Benzin und Koks unter Ausschaltung von Rückstandsöl arbeiten („non-residuum"-Verfahren); so gab beispielsweise ein Midkontinentheizöl 62,3 % Benzin, 13 % Ofen- oder Dieselöl und 61,3 lbs. Koks pro Faß (156 *l*) Rohöl. Mit dem Dubbs-Verfahren lassen sich alle irgendwie vercrackbaren Rohmaterialien, auch Schieferteer, Torfteer, animalische und vegetabilische Öle u. s. w., gewinnbringend verarbeiten. So gibt beispielsweise ein Kohlenteer von 1,0794 *spez. Gew.* 33,9 % Motorbenzin neben 193 lbs. Koks pro Faß oder ein Schieferöl 0,9352 *spez. Gew.* 35,2—52,9 % Motorbenzin.

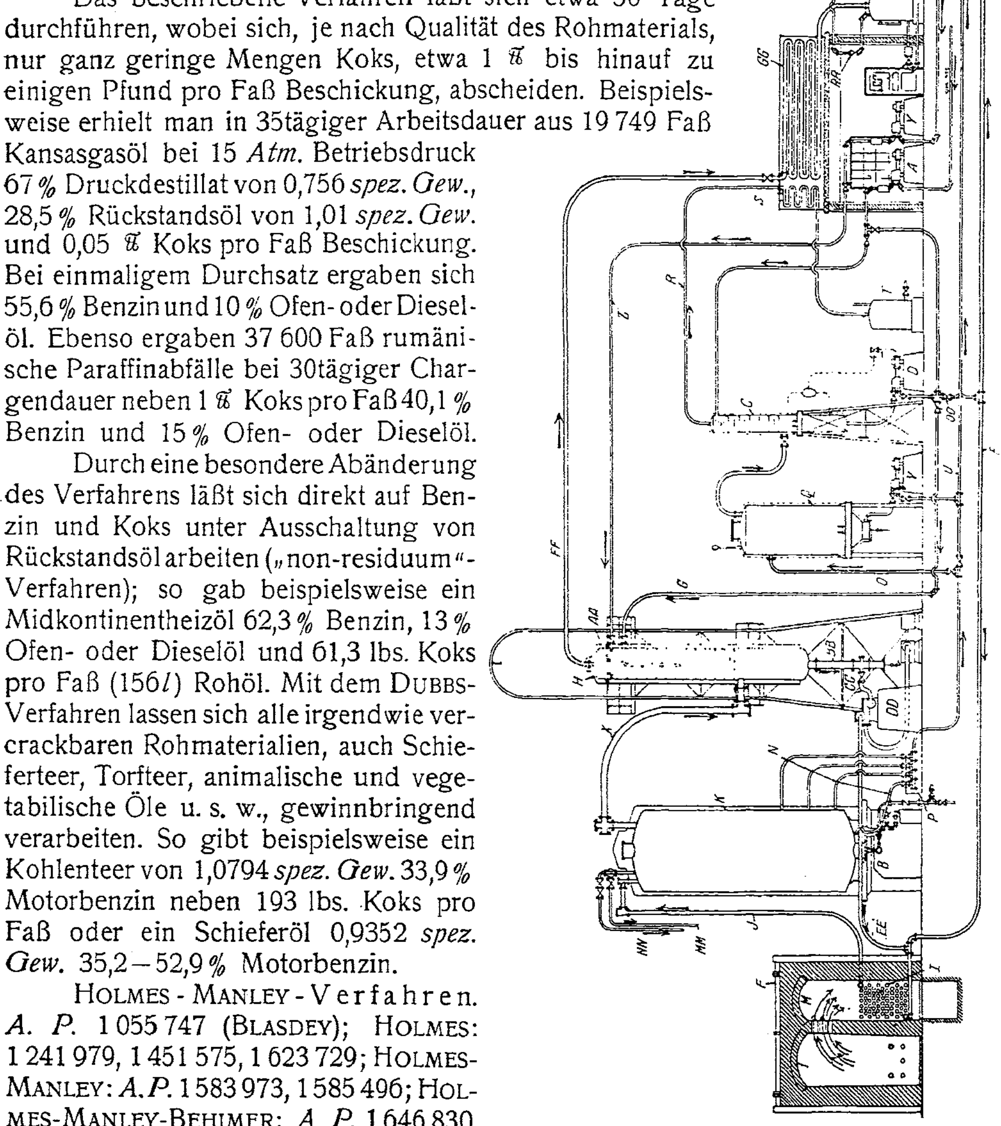


Abb. 306. Schema einer Dubbs-Crackanlage

Holmes-Manley-Verfahren. *A. P.* 1 055 747 (Blasdey); Holmes: 1 241 979, 1 451 575, 1 623 729; Holmes-Manley: *A. P.* 1 583 973, 1 585 496; Holmes-Manley-Behimer: *A. P.* 1 646 830.

Die Apparatur ist ohne weiteres aus der Abb. 307 ersichtlich.

Verwendet werden vertikale Crackkessel *5* von je 3 Fuß Durchmesser bei 40 Fuß Höhe mit Kratzereinrichtung *7* zur Entfernung des Koks von den Wänden, und gearbeitet wird bei einem Betriebsdruck von ungefähr 175–250 *Ɩb*, gleich 10–15 *Atm.* Das Öl wird erst durch Wärmeaustauscher *4* vorgewärmt und durch Regulierungseinrichtungen in den Spaltkesseln auf bestimmter und gleicher Höhe gehalten. Die Wellen der Kratzer laufen oben in mit dem Beschickungsöl gefüllten Gehäusen, wobei das Öl behufs Abdichtung unter höherem als dem Betriebsdruck der Kessel gehalten wird. Die Spaltkessel sind mit Dephlegmator und Rektifikator und sonstigem Zugehör verbunden. Die Arbeitstemperatur ist etwa 425°. Man erhält unmittelbar marktfähiges Benzin und Heizöl, bei mäßiger Abscheidung von Koks und Gas. Das Verfahren wird von der TEXAS Co., auch der STANDARD OIL CO. OF INDIANA, in großem Maßstabe verwendet.

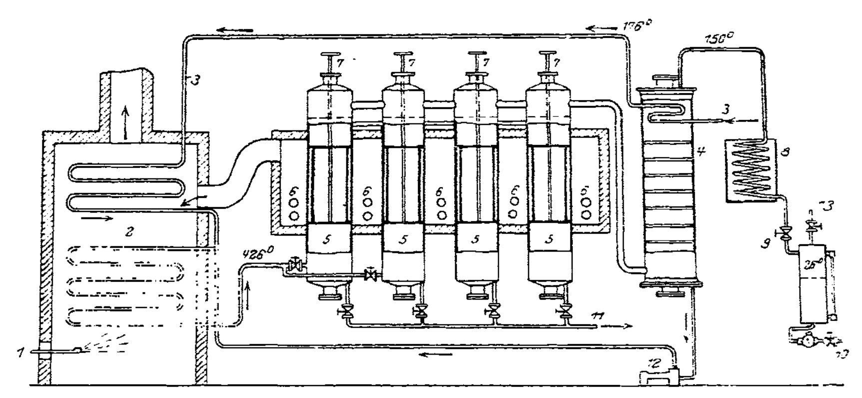


Abb. 307. HOLMES-MANLEY-Verfahren.
1 Brenner; *2* Ofen; *3* Rohölleitung; *4* Wärmeaustauscher; *5* Crackkessel; *6* Gasbrenner zum Heizen von *5*; *7* Koksschaber; *8* Kühler; 9 Reduzierventil; *10* Benzinaustritt; *11* Teeraustritt; *12* Pumpe; *13* Gasaustritt.

FLEMING-Verfahren. *A. P.* 1 324 766, 1 394 987, 1 655 053; *E. P.* 135 854 5 159 574. Der zylindrische, mit sehr starken, geschweißten Wandungen ausgestattete Spaltungskessel wird durch vier, tangential gegen die Wandung gerichtete Brenner geheizt. Die entwickelten Spaltungsdämpfe durchstreichen einen Dephlegmator, in dem ihnen das zu spaltende Gasöl – hierfür eignet sich dieses Verfahren in erster Linie – entgegenströmt. Man reguliert die Temperatur des Dephlegmators derart, daß $^4/_5$ des Dampfes in den Spaltkessel zurückströmen. Die den Dephlegmator verlassenden Spaltungsdämpfe werden mittels eines Ventils besonderer Gestalt gegen zwei kegelförmige Wasserstrahlen geblasen und dadurch gekühlt. Auf das Ventil wirkt noch der volle, 7 *Atm.* betragende Spaltungsdruck, während beim Eintritt der Dämpfe in den Kondensator sogar ein geringer Unterdruck vorhanden ist. Das Kondensat wird vom Wasser getrennt, das nicht verflüssigte Gas wird verheizt. Jede Schicht dauert 40 bis 60^h, je nach der Menge des abgeschiedenen Koks; nach einer Abkühlungs- und Reinigungsdauer von weiteren 24^h ist die Anlage dann wieder betriebsfertig. Es sind einige Anlagen in Betrieb.

ISOM-Verfahren. *A. P.* 1 285 200, 1 553 168, 1 578 035, 1 650 519, 1 661 073; ISOM-BELL: *A. P.* 1432067, 1558811, 1573167, 1 623 790, 1 627 544, 1 676 202/3; ISOM-PARMELEE: *A. P.* 1 675 558; ISOM-VOBACH: *A. P.* 1 676 204.

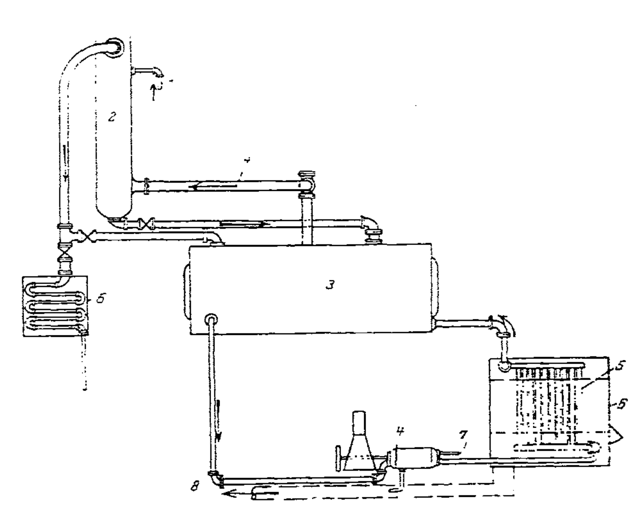


Abb. 308. ISOM-Verfahren.

Das bei *1* eintretende Rohöl (Abb. 308) durchläuft den Dephlegmator *2*, gelangt in den Kessel *3*, der als Puffergefäß bzw. Reaktionskammer dient, und wird durch die Pumpe *9* in die Crackröhren *5* gedrückt, die sich im Ofen *6* befinden. Als Crackröhren dienen 50 Röhren mit 84 m^2 Heizfläche, die FOSTER-Überhitzungsringe zur Vergrößerung der Heizfläche tragen. Das gecrackte Öl gelangt wieder nach Kessel *3*, aus dem die gebildeten niedrig siedenden Anteile durch *4* entweichen, *2* durchströmen und im Kühler *6* kondensiert werden. Der Kessel *3* ist teilweise mit Öl gefüllt, das zirkuliert. Bei *7* Zirkulationspumpe mit Leitung *8*. Das Cracken findet bei etwa 400° unter einem Druck von 7–9 *Atm.* statt und dauert etwa 30 h pro Charge. Das Verfahren wird ausgeführt von den Fabriken der SINCLAIR RFG. CO. u. a.

JENKINS-Verfahren. *A. P.* 1 226 526, 1 321 749, 1 440 996, 1 247 883 (SCHWARTZ); *E. P.* 3899 [1914], 116 119, 262 066.

Auch hier wird zur Ölzirkulation ein Propeller verwendet, und es sind Maßnahmen vorgesehen, welche die Dampfentnahme aus einem bestimmten Niveau oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche sichern. Der Apparat gleicht einem kombinierten Wasserrohrkessel; nur die Rohrbündel werden geheizt. Durch Frischölzufuhr hält man das *spez. Gew.* des Öles in den einzelnen Kesseln der Batterie möglichst konstant. Druck etwa 9 *Atm.* Temperatur etwa 400°. In Betrieb bei der SKELLY OIL CO., CRYSTALL OIL RFG. CO., CANOTEX RFG. CO., COSDEN & CO. u. a.

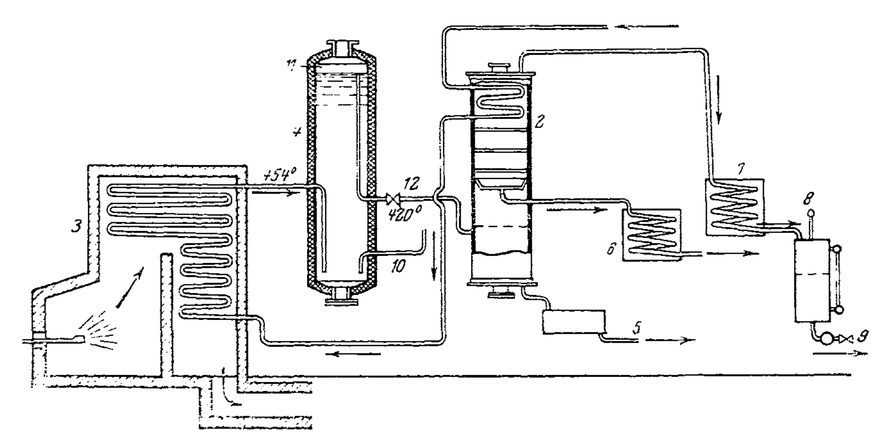


Abb. 309. Tube-and-Tank-Verfahren der STANDARD OIL CO. OF NEW JERSEY.

Tube-and-Tank-Verfahren. Das von C. ELLIS ausgearbeitete Verfahren (*A. P.* 1 415 232; *E. P.* 174 089) wird von der STANDARD OIL CO. OF NEW JERSEY, New York, Ohio, Louisiana, der HUMBLE OIL & REFINING CO., der BEACON OIL CO., der LOUISIANA OIL RFG. CORPORATION u. s. w. in großem Maßstabe ausgeführt.

Das in einem Wärmeaustauscher *2* (Abb. 309) entsprechend vorgewärmte Rohöl wird in Heizröhren, die sich im Ofen *3* befinden, gecrackt und durchstreicht dann in langsamem Tempo die heiß gehaltene Reaktionskammer *4*, worin sich Koks u. s. w. abscheidet. Die Dämpfe gelangen dann in die als Wärmeaustauscher ausgebildete Kolonne *2*, in der sich der Teer durch *5* abscheidet, ferner das Gasöl durch *6*, während die leicht flüchtigen Anteile in bekannter Weise durch den Wasserkühler *7* kondensiert werden und bei *9* austreten, während die gebildeten Gase die Apparatur bei *8* verlassen. Durch *10* kann behufs Temperaturregulierung von *4* kaltes Öl eingeführt werden; *11* ist ein Flüssigkeitsverschluß, *12* ein Reduzierventil.

GYRO-Verfahren. Als ein in neuerer Zeit Interesse erregendes Dampfphaseverfahren, welches die PURE OIL CO. anwendet, mag das GYRO-Verfahren erwähnt werden.

Das Beschickungsmaterial (Abb. 310) wird von *A* nach dem Teerbehälter (tarleg) *C* gepumpt, wo es vorgewärmt wird; es fließt von hier auf den Boden eines Fraktionierturmes *D* und dann durch eine Gasölpumpe *O* in die Röhrenblase *E*, wo es auf jene Temperatur erhitzt wird, bei der die zu crackenden Anteile verdampfen. Das Öl gelangt aus dieser Röhrenblase in einen Verdampfer *F*, in welchem sich die unverdampften Anteile ausscheiden, um zum Zwecke der Verwendung als Heizöl durch *X* entfernt zu werden. In diesen Verdampfer wird Wasserdampf eingeführt. Die gemischten Öl- und Wasserdämpfe passieren einen Scheideapparat *G*, in welchem die mitgerissenen Flüssigkeitsteilchen entfernt werden; man führt sie auf den Boden des Fraktionierturmes *D* zurück; dann wird das Dampfgemisch in einen Konverter *P* geleitet und dort auf eine Temperatur von ungefähr 760° erhitzt. Der Konverter wird mit Eisenoxyd als Katalysator in einer für diesen

Zweck besonders geeigneten zylindrischen Form beschickt. Es tritt nun Zersetzung des Wasserdampfes ein, und der entstehende Wasserstoff verbindet sich bei der Zersetzungstemperatur mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Dämpfe streichen nun von hier in den erst erwähnten Teerapparat *C*, in welchen das Frischöl eingeführt wird. Die unkondensierten Dämpfe aus dem Teerapparat gelangen in den Fraktionierturm *D*, wo das nicht zersetzte Material niedergeschlagen wird, während die verbleibenden Dämpfe, welche den Siedepunkt des gewünschten Endproduktes haben, vom Oberteil des Turmes weg in einen Reinigungsturm *H*, der in bekannter Weise mit Fullererde beschickt ist, geleitet werden. Aus dem Reinigungsturm treten die Dämpfe behufs vollkommener Abtrennung der unerwünschten Kohlenwasserstoffe in einen zweiten Fraktionierturm *I*, und die nunmehr gereinigten Dämpfe gelangen in die übliche Kühler- und Gasauffangvorrichtung *K*, in welcher die fixen Gase abgetrennt und behufs weiterer Verwertung abgeleitet werden.

Andere Dampfphaseverfahren, vor allem das von W. F. RITTMAN (*A. P.* 1 329 852/3, 1 330 008, 1 352 916/7, 1 365 602–5, 1 419 121–5, 1 462 247), haben zeitweilig großes Interesse erregt, aber den Erwartungen nicht entsprochen.

Es mag hier noch auf das Verfahren von BLÜMNER (*D. R. P.* 338 846, 439 712) hingewiesen werden, bei dem das Ausgangsmaterial mittels eines Metallbades

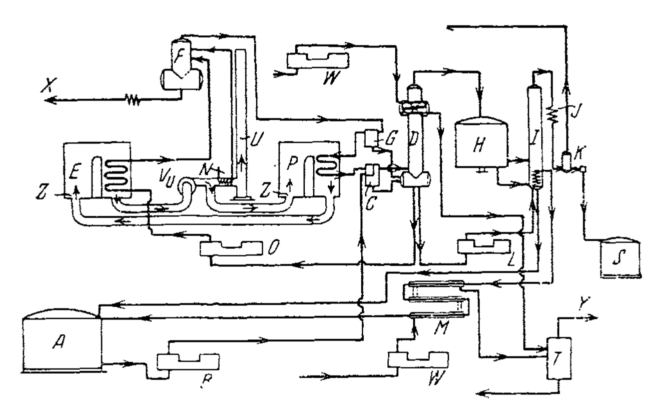
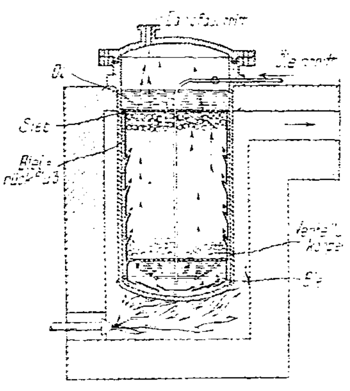


Abb. 310. GYRO-Verfahren.
A Gasölbehälter; *B* Pumpe; *C* Teerbehälter; *D* Fraktionierturm; *E* Röhrenblase; *F* Verdampfer; *G* Scheideapparat; *H* Reinigungsapparat; *I* Fraktionierkolonne; *J* Schlußkühler; *K* Gasseparator; *L* Heißölpumpe; *M* Dampferzeuger; *N* Zusatzheizung; *O* Heißölfüllpumpe; *P* Konverter; *S* Crackbenzintank; *T* Dampfabscheider; *U* Wärmespeicher; *V* Ventilator; *W* Wasserpumpen; *X* Heizölabfluß; *Y* Dampf für *N*; *Z* Brenner.


Abb. 311. BLÜMNER-Verfahren.

(geschmolzenes Blei) erhitzt wird, derart, daß das Öl in das Metallbad eingepreßt und durch RASCHIG-Ringe gründlich in ihm verteilt wird. Das Verfahren läuft in einer größeren Versuchsanlage, ist aber noch nicht in den Großbetrieb übertragen. Durch die Verwendung eines Metallbades läßt sich die Cracktemperatur gut regeln. Inwieweit das Blei durch den *S*-Gehalt der Öle verändert und durch Abscheidung von Koks verunreinigt wird, kann erst im Dauerbetrieb festgestellt werden.

MAC-AFEE-Verfahren. *A. P.* 1 099 096, 1 127 465, 1 144 304, 1 202 081, 1 206 874, 1 217 471, 1 235 523, 1 277 092, 1 277 328/9, 1 326 072/3, 1 405 054, 1 405 734, 1 424 574, 1 476 091, 1 478 444, 1 482 438, 1 501 014, 1 520 831, 1 534 130, 1 543 934, 1 544 328, 1 568 171, 1 578 049/50/1, 2/3, 1 601 636, 1 608 328/9, 1 636 144. Bei diesem Verfahren ist Aluminiumchlorid in Verwendung. Es wird das zu crackende Öl 36 oder 48^h lang in Rührwerkskesseln mit wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 260–280° erhitzt, und zwar verwendet man 8–10% des Reagens. Im Rückstand bleibt asphaltfreies, zur Schmierölfabrikation geeignetes Öl. Das Verfahren wird von der GULF RFG. CO. ausgeführt.

Diese wenigen Beispiele aus der ungeheuren Zahl der patentierten Crackverfahren mögen genügen.

Zusammenfassend mag gesagt werden, daß das neuerlich erwachte Interesse für die Dampfphaseverfahren die Diskussion über die Vor- und Nachteile dieses gegenüber dem Arbeiten in flüssiger Phase wieder eingeleitet hat. Während man

als Vorteile des Dampfphaseverfahrens den hohen Antiklopfwert des erzeugten Benzins, die Möglichkeit, bei Temperaturen über 500° zu arbeiten, die (früher verpönte) Gewinnung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, welche als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Alkoholen u. s. w. dienen können, hervorgehoben hat, betont man als Vorteile des Arbeitens in flüssiger Phase die selektive Wirkung auf das Öl oder die schweren Anteile des Ausgangsmaterials, die hohe Leistungsfähigkeit, auch kleiner Anlagen, verbunden mit hoher Benzinausbeute und sehr geringer Gasabspaltung, die außerordentlich hohe Wärmeökonomie, so daß 2—3% Gas zur Durchführung des ganzen Prozesses genügen, die niedrige Temperatur, die zur Einleitung des Crackprozesses erforderlich ist, die leichtere Raffinierbarkeit der erzeugten Crackbenzine sowie die vollkommen durchführbare Temperaturkontrolle und den Umstand, daß die Kohle nicht in der Heizzone abgelagert und die Arbeitsdauer dadurch außerordentlich verlängert wird.

Wenn es auch einerseits richtig ist, daß beim Verfahren in flüssiger Phase der Antiklopfwert geringer ist und der verwendete Hochdruck kostspieliger, weil es widerstandsfähige Apparatur benötigt, so ergeben sich doch andererseits als große Nachteile des Dampfphaseverfahrens der bisher große Gasverlust, die Schwierigkeit, das erhaltene Benzin ohne übermäßige Kosten und Verluste zu raffinieren, die durch die hohen Temperaturen bewirkte große Apparateabnutzung, die geringe Leistungsfähigkeit und die dadurch bewirkten hohen Betriebskosten.

Auf die außerordentliche Wichtigkeit der Crackverfahren für die Benzinerzeugung ist an anderer Stelle bereits hingewiesen worden.

Raffination der Erdölprodukte. Des Zusammenhanges wegen ist einiges über Raffination schon im Anschluß an die allgemeinen Mitteilungen über Destillation gebracht worden. Hier sei das Gesagte durch folgende Details ergänzt.

Während bei der Destillation die Tendenz der destruktiven Zerlegung die Oberhand gewonnen hat, ist man bei der Raffination im Gegenteil bemüht, unter möglichster Schonung die Zerlegung der Destillate durch Raffination vorzunehmen. Die Raffinationstechnik ist heute in einem ähnlichen Übergangsstadium wie jene der Destillation, und jahrzehntelang geübte Methoden werden über Bord geworfen. Dies bezieht sich ebenso auf die Apparate, welche eine grundlegende Umgestaltung durchmachen.

Es gibt wohl kein irgendwie in Frage kommendes Reagens, welches nicht im Laufe der Jahrzehnte für Raffinationszwecke vorgeschlagen oder versucht worden wäre. Erhalten haben sich jedoch nur Schwefelsäure und Ätznatronlauge, in besonderen Fällen für Benzin Natriumcarbonatlösung; eine Sonderstellung nehmen zur Raffination schwefelhaltiger Öle „Doktorlösung" (Natriumplumbit) bzw. in neuerer Zeit Calciumhypochloritlösung ein.

Die ursprünglich für Leuchtpetroleumreinigung allein verwendete Schwefelsäure von 66° *Bé* sollte die beim Brennen in der Lampe wegen Rauch- und Rußbildung schädlichen Harzbestandteile, die außerdem Verkrustung des Dochtes bewirken, entfernen. Diese an sich berechtigte Arbeitsweise wurde zur Plage und zum Unsinn, als man über diesen Zweck hinaus bloß unter dem Druck der Konkurrenz jahrzehntelang (ähnlich wie bei Schmieröl) auf Farbe raffinierte, obwohl man sich über die damit verbundenen Kosten und Verluste längst klar war.

Die fast ebenso alten Verfahren der Entfärbung bzw. Bleichung mittels fester Entfärbungsmittel, in erster Linie Knochenkohle, konnten in der Erdölindustrie jahrzehntelang eigentlich nur in der Paraffinreinigung Fuß fassen.

Die Erkenntnis, daß die Schwefelsäure keine Gruppenscheidung, sondern Zerstörung einer Reihe von Kohlenwasserstoffgruppen zugunsten weniger anderer bewirkt, hat in den letzten Jahren die Technik der physikalischen Raffination wesentlich gefördert. Nichtsdestoweniger laufen z. Z. chemische und physikalische Raffination parallel und werden vielfach kombiniert verwendet. Es werden daher die für beide Arbeitsmethoden nötigen Apparaturen in ihren Hauptzügen darzustellen sein.

Chemismus der Schwefelsäureraffination. Wissenschaft und Praxis haben sich mit dieser Frage seit langem beschäftigt.

Man konnte feststellen, daß Sulfurierung, Oxydation, Polymerisation, Verharzung in verschiedenen Ausmaßen, je nach Konzentration der Säure, die in der Regel als konzentrierte (1,84 *spez. Gew.*) verwendet wird, und Reaktionstemperatur eine Rolle spielen. Man hat nachgewiesen, daß eigentlich nur ein bescheidener Teil der verwendeten Schwefelsäure in Reaktion tritt, der größere Teil als Lösungsmittel für die entstandenen Produkte dient, sowie daß bei entsprechend tiefen Temperaturen die Schwefelsäure überhaupt als Lösungsmittel (ähnlich wie flüssige schweflige Säure) wirkt. Begleitet ist die Schwefelsäureraffination stets von der Bildung großer Mengen schwefliger Säure, deren

Entfernung und Unschädlichmachung, geschweige denn lukrative Verwertung in den meisten Raffinerien ziemlich im argen liegt. Die Unvollkommenheit der Schwefelsäurebehandlung bewirkt, daß ein wenn auch sehr geringer Teil der Reaktionsprodukte in das gesäuerte Öl „zurückgeht" und hier, insbesondere beim Laugen, d. i. Neutralisieren der Schwefelsäure, bzw. Entfernen der im Öl enthaltenen, oft beträchtlichen Mengen organischer Säuren, zu Störungen Anlaß gibt.

Um bei der Laugungsoperation an Alkali zu sparen, wird bei der Raffination der leichten Erdöldestillate (Benzin und Petroleum) nach dem Säuern möglichst gründlich gewaschen, was bei der Schmierölraffination wegen leicht eintretender Emulsionsbildung untunlich ist. Man läßt dort vielmehr dem Säuern, nach entsprechend langem Absitzenlassen oder mechanischer Vorreinigung des Öles, direkt das Laugen folgen. Der Arbeitsgang selbst wird an einer späteren Stelle geschildert werden.

Physikalische Raffination. In bezug auf die physikalische Raffination sei in Ergänzung des diesbezüglich Gesagten noch erwähnt, daß es vorzugsweise die Paraffinindustrie war, welche durch Verwendung erst von Knochenkohle, deren Entfärbungswirkung aus der Zuckerindustrie her ja hinreichend bekannt war, dann von Blutlaugensalzrückständen, später von Fullererde bzw. Floridin und in jüngerer Zeit von besonders präparierten Bleicherden zuerst von den Vorteilen der physikalischen Raffination Gebrauch gemacht hat; schon weil hier die Raffination auf Farbe, wodurch ein Kriterium für den Ölgehalt des Paraffins und seine Verwendbarkeit für die Kerzenerzeugung gegeben war, wesentlich gerechtfertigter erschien. Neben der eigentlichen physikalischen Wirkung zeigt sich aber unter gewissen Verhältnissen und bei bestimmten Bleichmitteln auch eine polymerisierende, also chemische Wirkung; insbesondere tritt eine solche bei der Benzinraffination in Erscheinung, wenn die Benzindämpfe durch Fullererde geleitet werden.

In diese Gruppe gehört auch die Raffination der Erdölprodukte durch Extraktion mit flüssigem Schwefeldioxyd.

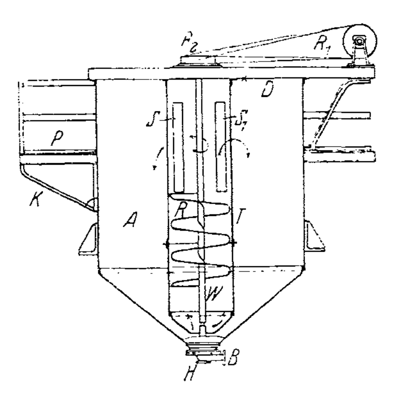


Abb. 312. Benzinagitator. *A* Agitator; *D* Deckel; *T* Innentrommel; *S* S_1 Schlitze; *W* Welle; *R* Rührschnecke; R_2 R_1 Riemenscheiben; *H* Ablaß; *B* Benzinablaß; *P* Podest; *K* Konsole.

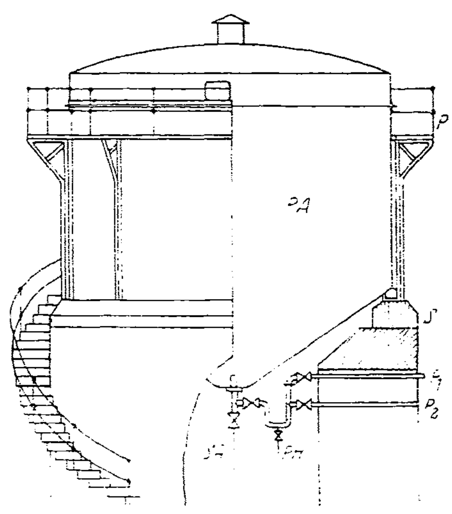


Abb. 313. Petrolagitator auf Mauersockel. *PA* Agitator; *P* Podest; *S* Steinsockel (Kranz); *SA* Säureablaß; *PH* Probehahn; P_1 Raffinadeableitung; P_2 Abwasserleitung.

Apparate für die chemische Raffination.

Raffination des Benzins. Man verwendet stehende Zylinder mit Konus, gemäß Abb. 312, in denen sowohl Säuerung wie Laugung erfolgt. Das Mischen geschieht selten mit Luft, weil dann die leichten Benzine verlorengehen, sondern vorzugsweise mit Rühreinrichtungen verschiedenster Konstruktion. Angesichts des großen Gewichtsunterschiedes von Benzin und Schwefelsäure müssen die Rührwerke hinreichend leistungsfähig sein, um die Schwefelsäure hochzuheben. Die Agitatoren oder Rührgefäße werden mit dichter Decke und mit sog. Explosionskappen versehen, weil beim Raffinieren von Benzin leicht eine elektrische Erregung auftritt, die auch bei guter Erdung der Apparate zu Benzindampfexplosionen führen kann.

Raffination des Leuchtpetroleums. Die Raffination erfolgt selten in einem Rührgefäß; vielmehr verwendet man zur Säuerung und zum Laugen je einen besonderen Apparat und stellt diese so ins Gefälle, daß aus dem hochstehenden Säureagitator das Öl direkt in den Laugenagitator abfließen kann. Anordnung und Inneneinrichtung gehen aus Abb. 313 hervor.

Die Säureagitatoren werden vielfach verbleit, um die Bleche gegen Einwirkung der Säure zu schützen. Angesichts der Kostspieligkeit der Verbleiung und der unausbleiblichen Betriebsstörungen durch nötigwerdende Reparaturen zieht man es aber vielfach vor, die Verbleiung wegzulassen und die Bleche stärker zu dimensionieren. Das Mischen erfolgt fast ausnahmslos mit Luft, welche auf hinreichenden Druck gebracht werden muß; hierzu dienen Luftpumpen verschiedener Konstruktion, welche mit Windkesseln verbunden sind, die einen kontinuierlichen Luftstrom gewährleisten und als Puffer- sowie Manipulationsgefäße wirken. Behufs gleichmäßiger Verteilung der Luft mündet das bis in den Konus geführte Luftrohr in eine gelochte Spinne. Zur Säurezufuhr dient eine andere Spinne oder Schlange aus Bleirohr, welche oberhalb des Flüssigkeitsspiegels angebracht ist. Auch hier wird bei modernen Anlagen der Agitator möglichst dicht abgeschlossen, hat seitlich im gewölbten Deckel Arbeitstüren und ebenfalls Explosionskappen sowie Einrichtungen zur Ableitung der Dämpfe (Dunsthauben, Ventilatoren).

Daß hier sowie auch bei den Benzinrührgefäßen alle notwendigen Absperreinrichtungen für Füll- und Ablaufleitungen vorhanden sind, bedarf keiner besonderen Erwähnung. Petrolrührgefäße werden oft in ganz außerordentlich großen Dimensionen, zur Verarbeitung von 500 *t* und mehr in einer Charge, hergestellt.

Die Laugenrührgefäße sind ebenso wie die Säurerührgefäße konstruiert, nur daß statt der Schlange für die Säurezufuhr eine solche für die Lauge vorgesehen ist und daß die Ablaßleitungen enger gehalten werden können, als dies für die Säurerührgefäße nötig.

Apparate für die Schmierölraffination. Prinzipiell unterscheiden sich die Einrichtungen von jenen für die Petroleumraffination nicht; es wird ebenfalls gesondert gesäuert und gelaugt, doch muß zwischen Säure- und Laugeagitator eine Einrichtung zur möglichst weitgehenden Entfernung der letzten Säurespuren eingeschaltet werden. Hierfür dienen Absitzgefäße mit schrägem Boden, Koksfilter, oft auch Zentrifugen. Die Säurerührständer selbst werden meistens verbleit und abgedeckt. Da massenhaft schweflige Säure entwickelt wird, muß für gute Abfuhr derselben und Unschädlichmachung oder Verwertung gesorgt werden. Das Mischen erfolgt wohl ausnahmslos mit Luft.

Paraffinraffination. Diese sei des Zusammenhanges wegen hier mit erwähnt. Wird chemisch raffiniert, also mit Säure und Lauge, so verwendet man die gleichen Apparate wie für die Petroleumraffination; nur muß man durch sorgfältige Mantel- und Konusisolierung und Schlangenheizung dafür sorgen, daß das Paraffin hinreichend flüssig bleibt. Bei kombinierter Raffination, wo (und dies gilt auch für die Schmierölraffination) nach Behandlung mit Schwefelsäure nicht gelaugt, sondern mit festen Entfärbungspulvern behandelt wird, schließt man an das Säurerührgefäß eine Filterpresseneinrichtung, in der der Schlamm zurückgehalten wird. Dieser wird dann in verschiedener Weise, soweit dies praktisch wirtschaftlich ist, extrahiert, ev. auch regeneriert.

Hilfsapparate. Der Einrichtung zur Luftmischung ist bereits Erwähnung getan. Die Schwefelsäure wird aus meist auf Sockeln stehenden Vorratsbehältern, welche oft verbleit werden, in tiefer angeordnete Säuremontejus abgelassen und mit Hilfe komprimierter Luft das jeweilig abgelassene Quantum in die Säurespinne und dadurch in das zu raffinierende Öl gepreßt. Man muß dabei Vorsorge treffen, daß die Luft getrocknet wird, um die Schwefelsäure nicht zu verdünnen. Auch die Mischluft soll vorgetrocknet und für Raffination von Benzin und Petroleum entsprechend abgekühlt werden, da sie durch die Kompression auf 60° und mehr erwärmt wird und die heiße Luft die Farbe der Produkte durch Oxydation beeinträchtigt.

Man findet oft auch Säuremeßapparate auf einer Bühne oberhalb der Säureagitatoren angebracht, welche je ein bestimmtes Quantum Säure fassen, vom Säuremontejus aus automatisch gefüllt werden und die Kontrolle der zugesetzten Gewichtsmengen Säure erleichtern.

Zum Auflösen des Alkalis dienen Lösegefäße verschiedener Art, meist so eingerichtet, daß man die Ätznatrontrommel, deren einen Boden man entfernt, über eine Dampfdüse stülpt und so den Trommelinhalt herauslöst. Die Lauge wird dann auf die gewünschte Stärke verdünnt, durch Absitzenlassen von Fremdstoffen befreit und dann in die ebenfalls mittels Luftdruckes betriebenen Laugenmontejus abgelassen.

Die Abfallsäure bedarf besonderer Auffanggefäße. Da die gesamte, durch Vorversuche festgestellte, erforderliche Säuremenge nicht auf einmal, sondern portionenweise zugegeben wird, ist auch die Konsistenz der Abfallsäure verschieden. Die Abfallvorsäure ist meist dünnflüssig (soweit dies Petroleum- und Benzinraffination anlangt), jene der Gutsäure dickflüssig, bei Schmieröl oft außerordentlich zäh und rasch erhärtend. Man verwendet gußeiserne oder verbleite Auffanggefäße, in denen nach Absitzenlassen meist Schichtentrennung in obenauf schwimmendes saures Öl, dunkelgefärbte Säure und Harz erfolgt. Das saure Öl wird abgeschöpft oder von der Oberfläche her abgezogen und, wenn irgend möglich, der gleichen Ölsorte wieder zugesetzt; die Abfallsäure selbst gelangt dann in besonderen Apparaten zur Weiterverarbeitung.

Noch sei erwähnt, daß die Wasserzufuhr meist durch Anschluß der Wasserleitung an die Laugenspinne erfolgt; oft werden aber auch immer noch Schlauchanschlüsse mit Feuerspritzdüsen verwendet und mit Hand bedient. Bei großen Apparaten verbietet sich diese Arbeitsweise von selbst.

Zu den Hilfseinrichtungen gehören ferner jene zum Auffangen der sauren bzw. alkalischen Waschwässer. Zweckdienlich hält man diese gesondert und verwendet für die alkalischen Waschwässer Zwischengefäße aus Eisen, in denen man insbesondere die Neutralisation vornimmt. Es sind speziell die Abwässerfrage und Abfallsäurefrage, welche die chemische Raffination zu einem Schmerzenskind des Erdölbetriebes machten, weil die sich entwickelnde schweflige Säure benachbarte Kulturen schädigt und nur nach entsprechender Verdünnung ins Freie gelangen darf und weil sorgfältige Neutralisation der chemischen Abwässer große Kosten verursacht und Nachlässigkeiten in dieser Hinsicht Klagen der Anrainer und Schadenersatzprozesse zur Folge haben. Schließlich sei erwähnt, daß man es vorzieht, die gesamte Schmierölraffination in geschlossenen Gebäuden unterzubringen; doch finden sich auch wiederholt Ausnahmen, während Benzin- und Petroleumraffination im Freien aufgestellt werden.

Arbeitsgang der chemischen Raffination.

Benzin- und Petroleumraffination. Nach sorgfältiger Entwässerung wird das Benzin- bzw. Petroleumdestillat portionenweise mit Schwefelsäure nach vorangehender Inbetriebsetzung der Mischvorrichtung versetzt. Man gibt erst Vorsäure, läßt nach kurzem Mischen absitzen und zieht die Vorsäure ab. Dann wird in einer oder mehreren Portionen Gutsäure (Hauptsäure) zugegeben und der Vorgang wiederholt. Nach gründlichem Absitzenlassen und Abziehen der Säure wird ohne Mischung so lange mit Wasser gewaschen, bis Lackmuspapier keinen oder nur ganz unbedeutenden Säuregehalt des Waschwassers anzeigt. Hierauf wird mit Lauge verschiedener Konzentration (1—15° *Bé*) neutralisiert, die Abfallauge nach hinreichendem Mischen abgezogen und auf Neutralität gewaschen. Die letzten Säurespuren entfernt man mittels Filtration durch Filter, welche schichtenweise mit trockenem Salz und Sägespänen beschickt werden.

Schmierölraffination. Die Schmierölraffination ist wohl der empfindlichste Teil des ganzen Raffineriebetriebes; die Viscosität der meisten Schmieröldestillate erschwert das Absetzen der Chemikalien, weshalb man häufig warm (bei Alkalibehandlung oft heiß) raffinieren muß. Das Raffinieren unter Erwärmen bewirkt wieder unerwünschte Oxydationen, Polymerisationen, Schädigung der Farbe und erhöhte Verluste.

Prinzipiell vollzieht sich die Säurebehandlung so, wie oben geschildert; jedoch ist dem Abziehen der Abfallsäure erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken, da unter Umständen die dicke zähflüssige Abfallsäure, wenn nicht rasch genug aus dem Agitatorkonus entfernt, so fest werden kann, daß sie nicht mehr ausfließt.

Unmittelbares Laugen nach dem Säuern verbietet sich wegen Emulsionsbildung und weil die letzten Spuren Schwefelsäure (abgesehen von gebildeten organischen Sulfoverbindungen, welche ins Öl zurückgehen) sich im Rührgefäß selbst nicht in hinreichend kurzer Zeit absetzen. Ebenso verbietet sich Wasserwäsche, weil dadurch Emulgierung eintritt und die viscosen Öle das Wasser erst bei höherer Temperatur absetzen lassen. Man schaltet daher, wie schon erwähnt, Säureabsitzpfannen, Koksfilter, ein oder entsäuert durch Zentrifugen und führt dann die Öle in die tiefer stehenden Laugenagitatoren, welche mit Dampfheizschlangen versehen sind, über. Wiederholt findet man die Laugenrührwerke auch mit Einrichtungen zum direkten Dämpfen ausgestattet.

Die Operation des Neutralisierens der gesäuerten Schmieröle ist wegen der Gefahr der Bildung von Seifen (aus den vorhandenen organischen Säuren) sehr heikel und erfordert genaue Kenntnis des Öles und besondere Erfahrung und Geschicklichkeit. Die Neigung zur Emulsionsbildung hängt wohl teilweise von der chemischen Zusammensetzung des Erdöls ab, zum größeren Teil aber von der Art und Weise der Destillation. Es gelingt wohl, bei sofortigem Eingriff verseifte Öle wieder zu reparieren, meist aber auf Kosten der Farbe und unter Verlust. Zusatz kleiner Mengen Olein oder Naphthensäuren setzt die Emulgierungstendenz herab. Die gewaschenen Öle werden in Klärpfannen mit Luft trocken geblasen, gelegentlich auch filtriert.

Spezielle Öle. Von diesen sollen hier nur kurz die paraffinhaltigen und die eigentlichen Vaselinöle erwähnt werden. Ihre Raffination muß in der Wärme erfolgen, und man verwendet zur Herstellung der sog. weißen Vaselinöle statt der gewöhnlichen, *konz.* Schwefelsäure solche mit Oleumgehalt bis etwa 20%. Dementsprechend sind auch die Säuerungsverluste sehr groß.

Chemikalienverbrauch und -verlust. Während im allgemeinen die Benzinraffination, je nach Schärfe der Fraktionierung, mit höchstens 0,5% Schwefelsäure auskommt, benötigt man für Petroleum, je nach Qualität, 2–5% und darüber. Viel höher stellen sich die für die Schmierölraffination benötigten Schwefelsäuremengen, welche man rund mit 8–15% für Spindelöle, mit 15–20% für Maschinenöle, unter Umständen auch mit wesentlich mehr, für Zylinderöle u.s.w. und für dunkle Öle (Rückstandsraffination) annehmen kann. Der Laugenverbrauch ist bei Benzin unbedeutend, stellt sich für Petroleum auf etwa 0,15–0,40% *NaOH* und richtet sich bei der Schmieröldestillation nach dem Gehalt an organischen Säuren und dem Restgehalt des zur Laugung kommenden Öles an Schwefelsäure, hält sich daher meist über 0,5%.

Die Verluste sind bei der Raffination von Benzin, soweit es sich um normale Verhältnisse handelt, gering, betragen bei Petroleum 2–5% im großen Durchschnitt, steigen aber bei der Schmierölraffination bis auf 40 und auch 60%, je nach Schärfe der Raffinierung und insbesondere, wenn aus Konkurrenzrücksichten auf Farbe raffiniert werden muß.

Raffinierte Produkte. Das raffinierte Benzin (Rohölbenzin) ist meist wasserhell, das Petroleum, je nach Sorte und Fraktion, wasserhell bis strohgelb; die Schmieröle sind hellgelb (pale) bis dunkelrot in allen Abstufungen und mit verschiedener Fluorescenz. Petroleum wird oft, um Farbstich zu decken, mit blauen Anilinfarben geschönt, entscheint durch geringen Zusatz von Dinitronaphthalin, Chinolingelb, Ölgelb 416 u. s. w.

Vaselinöle werden meist auf wasserhell raffiniert, die verschiedenen Zwischenöle, Gasöl und Blauöl, falls nötig, auf mehr oder minder lichte Putzöle.

Bei Petroleum und Schmieröl spielt neben der Farbe der Flammpunkt die wichtigste Rolle, bei den Schmierölen auch die Viscosität. Man stellt heute bereits die zu raffinierende Petroleumfraktion vorher auf den gewünschten Flammpunkt, während man sie früher erst nach der Raffination auf kostspielige Weise durch Blasen mit Luft unter Erwärmung auf den entsprechenden Flammpunkt brachte, was bedeutende Anschaffungs- und Betriebskosten verursachte. Gleichzeitig wurde damit auch ein Bleichen verbunden, was übrigens in der Schmierölraffination in den Vereinigten Staaten noch jetzt vielfach üblich ist.

Physikalische Raffination.

Die mit der chemischen Raffination verbundenen Übelstände, durch die Einwirkung der Säure immer wieder erforderliche Apparatereparaturen, die Belästigung durch schweflige Säure, die hohen Säureverluste u. s. w. haben der physikalischen Raffination bzw. einer Kombination beider Verfahren, insbesondere in der Schmierölraffination, immer mehr Eingang verschafft.

Filtrations- bzw. Adsorptionsmethoden. Es handelt sich hierbei teilweise um das Abstumpfen der letzten noch vorhandenen Schwefelsäurereste im gesäuerten Öl, teilweise um die Entfärbungswirkung fester Adsorptionsmittel.

Gewisse Schmieröle, aus besonders hierzu geeignetem Rohöl hergestellt, werden überhaupt nicht mit Säure behandelt, sondern durch gekörntes Floridin oder die gleichwertigen deutschen Produkte (s. Bleicherden, Bd. II, 476) in hohen stehenden Filtern, welche in gewärmten Räumen montiert sind, filtriert. Dies gilt insbesondere für gewisse amerikanische Zylinderöle, Rückstandszylinderöle, dadurch hergestellt, daß das Rohöl mit Dampf auf dampfraffinierten Zylinderstock abdestilliert wird und dieser „steam-refined"-Zylinderstock filtriert wird.

Diese Filtrationsmethoden, bei denen unter Umständen die Schmieröle zur Herabminderung der Viscosität mit Leichtbenzin verdünnt werden, welches man dann wieder abdestilliert, sind auch in den europäischen Fabriken seit Jahrzehnten üblich gewesen, und insbesondere ist die Paraffinraffination ohne Säure mit Bleichmitteln schon vor drei Jahrzehnten durch MARTIN SINGER in den Erdölgroßbetrieb eingeführt worden. Die Schwierigkeit der Raffination, besonders californischer Schmieröle, war der Grund, die Brauchbarkeit der Erden zur Entfärbung und Raffination neuerdings heranzuziehen, u. zw. werden californische Erden und Tone, Montmorrilonit, sowie andere amerikanische Mineralien, Bentonit u. s. w., bereits in großem Maßstabe verwendet, u. zw. nach neueren Verfahren nicht als solche, sondern nach Behandlung mit Schwefelsäure.

Je nachdem man mit dem Adsorptionsmittel mischt oder durch dieses filtriert, verwendet man verschiedene Apparate. Bei der Mischmethode wird das Entfärbungsmittel durch Filterpressen vom Öl geschieden, bei der Filtrationsmethode

verwendet man, wie schon erwähnt, Filterbatterien. Die Mischmethode gibt ein einheitliches Endprodukt von Durchschnittsfarbe, die Filtermethode eine Serie von Produkten von hellster bis zu jener Farbe, welche, weil dem Ausgangsmaterial entsprechend, eine Weiterfiltration untunlich macht. Die Filtermethode erfordert daher eine größere Apparatur, bietet aber insoweit Vorteile, als das Filtermaterial regeneriert werden kann; denn zum Zwecke der Filtration wird gekörntes, für die Mischbehandlung aber möglichst fein gepulvertes, neuerdings auch in Pastenform gebrachtes Material verwendet.

Neben Bleicherden spielt immer mehr die Verwendung anderer Entfärbungsmittel (die auch zum Teil der Entschwefelung dienen) wie Silicagel, Bauxit, aktive Kohle, eine Rolle.

Die immer allgemeiner werdende Verwendung dieser Entfärbungsmittel gibt den Anstoß, auch die chemischen Raffinationsmethoden zu verbessern. In erster Linie, indem man auf die jahrzehntelang zurückreichenden Versuche der kontinuierlichen Raffination zurückgreift und die Raffinationsapparate selbst dadurch leistungsfähiger gestaltet und die Arbeitskosten durch Mechanisierung herabsetzt.

Solche kontinuierliche Raffinationsapparate bestehen im Wesen darin, daß die einzelnen Raffinationsoperationen in hintereinandergeschalteten Gefäßen ununterbrochen vorgenommen werden. So folgen für Benzinraffination den Säuregefäßen unmittelbar Gefäße für Wasserwäsche, daran anschließend für Alkalibehandlung, dann wieder für Wasserwäsche, und das Rohbenzin wird kontinuierlich durch diese Gefäße gepumpt.

In jüngster Zeit hat man die kon inuierliche Raffination dahin ausgestaltet, daß das Mischen des Öles mit den Chemikalien in genau einregulierten Mengen in Röhren erfolgt, welche mit geeigneten Inneneinrichtungen für gründliche Mischung versehen sind. Es erübrigt sich dadurch die Verwendung von Luftmischung oder Rührwerken. In die Rührgefäße tritt beispielsweise das Öl-Säure-Gemisch von unten her ein, so daß sich unten die Abfallsäure, darüber das gesäuerte Öl ablagern und beide kontinuierlich abgezogen werden können. Es ergeben sich dadurch auch wesentlich geringerer Schwefelsäureverbrauch und Herabminderung der Verluste.

In die Gruppe der physikalischen Raffinationsverfahren gehört das Verfahren der Behandlung mit flüssigem Schwefeldioxyd nach EDELEANU. Sein Prinzip besteht darin, daß flüssige schweflige Säure aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe löst, die Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffe bei den verwendeten Arbeitsbedingungen jedoch nicht. Aus dem Schwefligsäureextrakt wird das Lösungsmittel verdampft. Während das Säureharz der chemischen Raffination mit Schwefelsäure ein Sorgenkind des Raffineriebetriebes ist, haben diese Extrakte Verkaufswert und können für die verschiedensten Zwecke verwendet werden. Das Schema einer derartigen Anlage zeigt Abb. 314.

Das ursprünglich nur für Leuchtöl gedachte Verfahren ließ sich bald auch für andere Erdölprodukte (Benzin, Gasöl, Schmieröl) verwenden und wird weit darüber hinaus auch auf Kohlen- und Ölschieferprodukte ausgedehnt.

Mischt man ein Leuchtöldestillat mit flüssigem Schwefeldioxyd, so löst sich zunächst eine bestimmte Menge davon im Öl auf. Bei Zufügung weiterer Mengen Schwefeldioxyd bilden sich zwei Schichten, deren untere aus Lösungsmittel mit darin gelösten Anteilen besteht. Nach Trennung der Schichten (obere *spez. Gew.* 0,9—1,0, untere 1,3—1,4) und Abdampfen ergibt sich, daß der Extrakt spezifisch schwerer ist als das raffinierte Destillat aus der oberen Schicht, daß dagegen die Siedekurven beider Produkte fast gleich sind.

Eine große Reihe weiterer, von EDELEANU und Mitarbeitern sowie in anderen Laboratorien durchgeführter Untersuchungen schafften nun folgendes Bild: Die Grenzkohlenwasserstoffe sind in flüssigem Schwefeldioxyd sehr schwer und bei Temperaturen unter — 10° fast unlöslich. Die Naphthenkohlenwasserstoffe sind bei niederer Temperatur schwer löslich; ihre Löslichkeit nimmt jedoch mit steigender Temperatur schneller zu als die der Grenzkohlenwasserstoffe. Die aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe endlich sind in jedem Verhältnis löslich. Eine quantitative Trennung der kohlenstoffreichen und kohlenstoffarmen Bestandteile findet trotzdem natürlich nicht statt, da eine Lösung von aromatischen Kohlenwasser-

stoffen in SO_2 ihrerseits wieder auf Grenz- und namentlich Naphthenkohlenwasserstoffe lösend wirkt. Der Umfang dieser sekundären Lösung nimmt mit steigender Temperatur zu. Je kohlenstoffreicher ein Destillat also ist, umso tiefer muß im allgemeinen die Arbeitstemperatur sein. Bei der technischen Durchführung ist hier nach unten hin natürlich durch die Wirtschaftlichkeit eine Grenze gesetzt.

Es ist klar, daß die Verteilung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zwischen den beiden Schichten nicht nach dem Verteilungssatz vor sich geht, da die Vorbedingungen gegenseitiger Unvermischbarkeit der Lösungsmittel nicht gegeben sind. Trotzdem gilt auch hier die Folgerung dieses Gesetzes, daß mehrfaches Ausschütteln mit kleinen Portionen Lösungsmittel zu besserem Ergebnis führt als einmalige Anwendung einer großen Menge. Am folgerichtigsten ist diese Erkenntnis angewendet worden bei der später zu schildernden kontinuierlichen Behandlung von Destillat mit flüssigem Schwefeldioxyd.

Es ist also möglich, die kohlenstoffreichen und kohlenstoffarmen Anteile des Leuchtöldestillats voneinander in sehr weitgehendem Maße zu trennen. Die letzteren ergeben ein Raffinat, das vorzügliche Eigenschaften zeigt. Sein Schwefelgehalt ist erheblich herabgesetzt, z. B. von 0,6% auf 0,1% oder von 0,4% auf 0,04%. Dagegen ist seine Leuchtkraft erheblich gestiegen und erreicht meist oder übertrifft die amerikanischer Leuchtöle.

Die Verwendung eines flüssigen Lösungsmittels, das jedoch unter gewöhnlichen Bedingungen gasförmig ist, erfordert besondere Vorkehrungen. Im Laufe der Übertragung vom Laboratoriumsversuch in den Großbetrieb ist eine Anzahl von Apparaten und Anlagen entstanden. Sie sind von der ALLGEMEINEN GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE M. B. H. in Berlin entwickelt und durch Patente weitgehend geschützt worden. Der *Laboratoriumshandapparat* ist in HOLDE, Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl., S. 112, beschrieben.

Erst bei der *großtechnischen Apparatur* lassen sich alle die Vorbedingungen erfüllen, die für die Schaffung eines wirklich technischen Prozesses erforderlich sind:

1. Kontinuierliches Arbeiten und damit verbundene größte Ausnutzung der Apparatevolumina. 2. Restloses Ausbringen von Extrakt und Raffinat. 3. Geringster Verlust an Raffinationsmittel (SO_2). 4. Geringster Wärmeverbrauch beim Abdampfen des SO_2 aus Extrakt und Raffinat. 5. Geringster Wärme- bzw. Kälteverlust durch Wärmeaustausch und Isolation. 6. Geringster Kraftverbrauch für Kompressoren und Pumpen. 7. Möglichst einfache und sparsame Bedienung. 8. Geringste Abnutzung der Apparatur durch Verhinderung von Korrosionen.

Selbstverständlich sind diese Vorbedingungen bei den ersten etwa 1912/13 aufgestellten Anlagen längst nicht in dem Umfange erfüllt worden, wie es bei den heutigen Großanlagen von 250, 500, 1000 und mehr *t* Destillat Tagesdurchsatz der Fall ist. Trotzdem haben auch sie ihren Zweck erfüllt, da sie für an aromatischen Verbindungen sehr reiche Öle verwendet wurden, und sind bis auf den heutigen Tag in vollem Dauerbetrieb. An dieser Stelle ist es aber zweckmäßig, nur die modernste, voll kontinuierlich arbeitende Anlage zu schildern.

Aus Abb. 314 ist das Schema einer solchen Anlage ersichtlich. Das zu behandelnde Destillat tritt bei *1* ein, indem es mittels Pumpe *24* im Vakuumkessel *25* angesaugt wird, wo es von gelösten Gasen befreit wird. Es passiert dann zur restlosen Befreiung von Feuchtigkeit die Trockenfilter *2* und wird in einem Vorkühler *3* durch Wärmeaustausch mit der kalten vom Mischer *5* kommenden Raffinatlösung auf 0–5° heruntergekühlt. Im darauffolgenden, von flüssigem SO_2 aus dem SO_2-Kühler *10* durchflossenen Destillatkühler *26* wird das Destillat auf –10° gebracht und läuft mit dieser Temperatur nun von unten in den turmartigen, außen natürlich wärmeisolierten Mischer *5*.

Von oben tritt das kalte SO_2 in den Mischer ein. Es kommt flüssig und mit Kühlwassertemperatur aus dem an den Hauptkondensator *7* angeschlossenen SO_2-Vorratsbehälter *6*, wird unterwegs in einem als Wärmeaustauscher dienenden SO_2-Vorkühler *8* durch aus dem Mischer ablaufende Extraktlösung vorgekühlt und gelangt dann in einen SO_2-Kühler benannten Kessel *10*. In diesem werden unter Aufrechterhaltung von etwa 1 *Atm.* (= 735,5 *mm Hg* oder 0,968 *Atm.* absolut) die SO_2-Dämpfe durch den SO_2-Kompressor *11* ständig abgesaugt, so daß sich das flüssige SO_2 auf seinen Siedepunkt bei diesem Druck, d. h. auf –10 bis –11° abkühlt. Aus diesem SO_2-Kühler *10* wird das SO_2 in den Mischer *5* gepumpt.

Im Mischer *5* lösen und durchdringen SO_2 und Destillat einander auf das innigste. Die nach oben steigende Raffinatlösung trifft mit immer frischerem SO_2 zusammen und wird so weitgehend extrahiert. Umgekehrt nimmt das nach unten fallende SO_2 aus dem entgegenlaufenden Destillat die

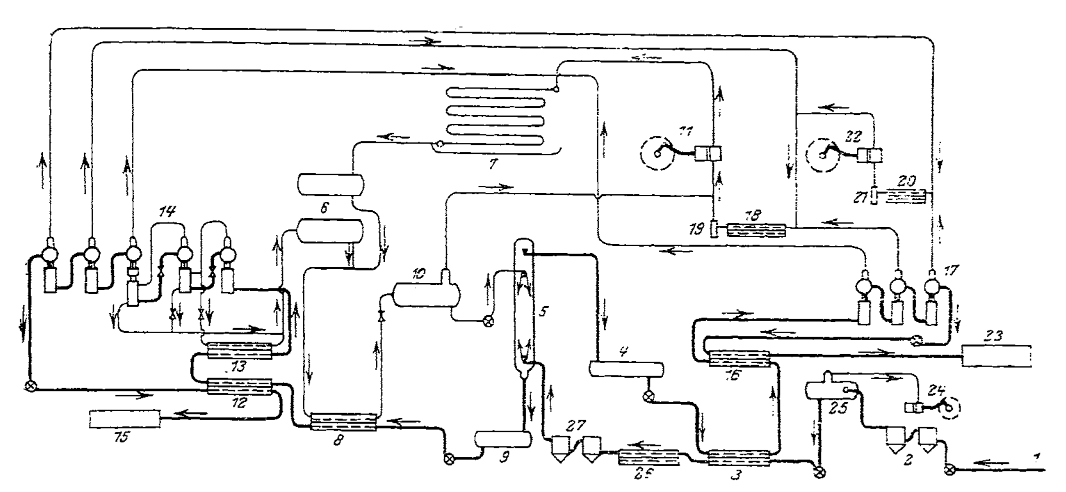


Abb. 314. Schema einer EDELEANU-Anlage der ALLGEMEINEN GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE, G. M. B. H., Berlin.

größtmögliche Menge an kohlenstoffreichen Verbindungen heraus. Für leichtere Kohlenwasserstoffe geht die Mischung von Öl und SO_2 ohne jedes mechanische Hilfsmittel vor sich. Bei schweren Ölen verwendet man RASCHIG-Ringe, ev. zugleich mit einem Rührwerk.

Vom Boden des Mischers wird die schwere Extraktlösung abgezogen. Bei Behandlung von Kerosendestillat mit 100% SO_2 enthält sie z. B. etwa 88% SO_2 und 12% Extrakt. Sie läuft durch einen nur als Puffer dienenden Extraktvorratstank *9*, sodann durch den oben bereits erwähnten SO_2-Vorkühler *8*, wobei sie sich auf + 10 bis 15° erwärmt, weiter durch einen Extraktvorwärmer *12*, in dem die in fertig abgedampftem Extrakt vorhandene Wärme (etwa 80°) ausgenutzt wird, und endlich durch einen Extraktvorwärmer *13*, der durch heißen, hochgespannten SO_2-Dampf aus dem ersten Körper der Verdampferanlage beheizt wird.

Die jetzt bereits auf + 50° erwärmte Extraktlösung tritt nunmehr in eine Reihe von Verdampfern *14* ein, in denen das SO_2 stufenweise verdampft bzw. abgesaugt wird, so daß am Ende der fertige Extrakt resultiert, der bei *15* austritt. Diese Verdampferanlage besteht aus einem (manchmal mehrteiligen) Hauptverdampfer, der direkt in den SO_2-Kondensator hineinarbeitet; dann aus einem Mitteldruckverdampfer, aus dem der SO_2-Kompressor *11* den Rest des SO_2 absaugt; endlich aus einem Vakuumverdampfer, in dem durch die Vakuumpumpe *22* die letzten Spuren SO_2 bis auf 0,02 – 0,04% entfernt werden.

Der Weg des Raffinat-SO_2-Gemisches ist ähnlich. Es fließt oben aus dem Mischer ab, geht durch einen Puffertank *4*, alsdann durch den oben bereits genannten Ölvorkühler *3* und endlich durch einen Vorwärmer *16*, der durch fertiges heißes Raffinat beheizt wird. Darauf folgt die Austreibung *17* des SO_2 wiederum in 3 Stufen, dem Hauptverdampfer, dem Mitteldruckverdampfer und dem Vakuumverdampfer. Auch hier wird das Raffinat bis auf 0,02 – 0,04% von SO_2 befreit. Es tritt bei *23* aus.

Das aus den Hauptverdampfern abgetriebene SO_2 strömt, wie bereits erwähnt, in den wassergekühlten Kondensator *7*, wird in diesem verflüssigt und geht in den oben genannten SO_2-Vorratsbehälter *6*. Die aus den Mitteldruckverdampfern abgesaugten Dämpfe durchströmen Gaskühler *18* (zur Ölabscheidung) und, weil hier auch etwa vorhandenes Wasser mit verdampft, Trockentürme *19*. Darnach gelangen sie in den SO_2-Kompressor *11*, der sie auf 4 – 6 *Atm.* bringt und dem Kondensator zuleitet. Die SO_2-Dämpfe endlich aus den Vakuumverdampfern passieren desgleichen Gaskühler *20* und Trockentürme *21* und werden darnach durch eine Vakuumpumpe *22* dem SO_2-Kompressor zugeführt.

In der Anlage werden also die aufgewendete Kälteleistung und die verbrauchte Wärmeenergie durch Wärmeaustausch und Mehrfachverdampfer möglichst ausgenutzt. Raffinat und Extrakt verlassen die Anlage mit derselben Temperatur, mit der das Destillat zugeflossen ist. An Energie ist also nur zuzusetzen: Die durch die Wärmeisolation durchtretende Wärme (durch Absaugen von SO_2 aus dem SO_2-Kühler wieder zu beseitigen); die Wärme zum Wegdampfen des SO_2 aus dem Extrakt und Raffinat; die mechanische Energie zur Verdichtung und Verflüssigung des SO_2 und zum Fortbewegen der Flüssigkeiten. Zu decken ist endlich noch der geringe Verlust an SO_2, der durch das abfließende Öl entsteht. Das wird in einfachster Weise dadurch erreicht, daß man in einem Ofen die erforderliche Menge Schwefel pro Zeiteinheit verbrennt und die Verbrennungsgase in das der Apparatur zulaufende Destillat einleitet.

Wie bereits zu Anfang erwähnt, hat sich das Anwendungsgebiet des EDELEANU-Verfahrens nun auch unter anderm ausgedehnt auf die Transformatorenöl- und Schmierölraffination, für die mit bestem Erfolge bereits Anlagen in Betrieb sind. Aus den Schmierölen werden dabei nicht nur die die Viscositätskurven verschlechternden aromatischen Verbindungen herausgeholt, sondern gleichzeitig auch die Harz- und Asphaltbildner. Aus derart raffiniertem Schmieröl lassen sich ferner mit ungleich

geringeren Mengen rauchender Schwefelsäure als sonst erstklassige Weißöle herstellen. Auch für die Benzinraffination ist das Verfahren geeignet, indem man etwa die Fraktion 170—200° raffiniert und nur den an ungesättigten Verbindungen reichen Extrakt als Antiklopfmittel dem Benzin wieder zufügt. Neue Gesichtspunkte haben sich weiter ergeben für die Reinigung von Schwelprodukten aus Kohle und Schiefer sowie die Reinigung von Rohanthracen.

Die Tagesarbeitskosten einer EDELEANU-Anlage mittlerer Größe, die etwa 500 *t* Destillat pro Tag durchsetzt, zur Raffination von Leuchtöl mit 75 *Vol.-%* SO_2 setzen sich wie folgt zusammen:

Voraussetzung: Pumpen und Kompressoren durch Elektromotoren getrieben, Verdampfer mit Abdampf geheizt.

Stromenergie: 7300 *kWh*/Tag	1 *kWh* à RM. 0,03	= RM. 219,–
Dampf (Abdampf): 105 *t*	1 *t* à „ 1,–	= „ 105,–
Wasser: 270 m^3	1 m^3 á „ 0,01	= „ 2,70
SO_2: 1130 *kg*	100 *kg* à „ 8.–	= „ 90,40
Löhne: 3 Meister, jeder RM. 12,–/Tag; 7 Arbeiter, jeder RM. 8,–/Tag		„ 92,–
Reparaturen: RM. 50 000,–/360 Tage		„ 138,90
Ergänzungen: RM. 14 700,–/360 Tage		„ 40,85
	Gesamtkosten in 24h	RM. 688,85

Raffinationskosten/*t* Destillat = RM. 1,378.

Von dem Umfange, in dem das EDELEANU-Verfahren Anwendung findet, mag eine Vorstellung die Tatsache geben, daß gegenwärtig bereits über 3 Million.*t*/Jahr Erdöl- und Kohlenprodukte mit flüssigem SO_2 raffiniert werden. Unter den Anlagen befinden sich einzelne, die schon seit mehr als 15 Jahren im Dauerbetrieb sind.

Zum Schluß ist nun noch zu sprechen über die Verwendung der anfallenden Extrakte. Im Gegensatz zu den beim Schwefelsäureverfahren praktisch unverwendbaren Säuregoudrons hat sich für sie ein weites Anwendungsgebiet ergeben. Die eigenartige Verwendung des Benzinextraktes wurde bereits oben geschildert. Beim Leuchtöl hat sich gleichfalls der niedriger siedende Teil des Extraktes als guter Antiklopfzusatz für Benzin oder als Terpentinölersatz unter dem Namen Testbenzin oder White-Spirit für Gummi, Harze u. s. w. bewährt. Der höher siedende Extraktteil dagegen läßt sich als Gas- oder Dieselöl verwenden oder durch pyrogene Spaltung in die niederen Homologen der Benzolreihe und in Teer verwandeln. Wichtig ist endlich noch die Verwendung der Schmierölextrakte. Sie sind, nach leichter Schwefelsäurebehandlung, meist direkt als zweitklassige Schmierstoffe verwendbar.

Literatur: EDELEANU und GANE, Bericht des 3. Internationalen Petroleumkongresses, 2. Bd., S. 665. – ENGLER und UBBELOHDE, *Ztschr. angew. Chem.* **26**, 177 [1913]. – BROWERY, Petroleum Rev. **36**, 251, 385, 401 [1917]. – MOORE, MORELL & EGLOFF, *Met. and Chem. Eng.* **1918**, 396. – TAUSS, *Ztschr. angew. Chem.* **32**, 176 [1919]. – HARRIES, Verh. Ver. Gewerbefleiß 1920. – FONTEIN, *Ztschr. angew. Chem.* **36**, 4 [1923]. – EDELEANU, *Ztschr. angew. Chem.* **36**, 573 [1923]. – JODECK, *Ztschr. Kälte* **30**, 161 [1923]. – NEUMANN, Chem. Fabrik **1**, 641 [1928]. – PLANK, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **72**, 1613 [1928]. – CATTANEO, *Ztschr. Kälte* **35**, 173 [1928] bzw. *Petroleum* **36**, 1634 [1928].

Spezielle Maßnahmen und Raffinationsmethoden.

Es ist unmöglich, hier die unzähligen diesbezüglichen Vorschläge auch nur andeutungsweise wiederzugeben. Wie erwähnt, gibt es wohl kein einigermaßen in Frage kommendes chemisches Reagens, welches nicht für Raffinationszwecke vorgeschlagen worden wäre. Obenan stehen Chromsäure, Chromate, Chlorverbindungen, Phosphorverbindungen u. s. w. Zur Zeit verwendet man besondere Reagenzien, vorzugsweise für die Entschwefelung der Öle. Es handelt sich hier vor allem um schwefelhaltige Benzin- und Petroleumdestillate.

Schwefelhaltige Benzindestillate werden mit Doktor-Lösung (Lösung von Blei glätte in starker Alkalilauge) behandelt. Neuerdings verwendet man auf Grund der Erfahrungen mit persischen Benzindestillaten Calciumhypochloritlösung nach DUNSTAN u. s. w.; auch Bauxit und andere Materialien zeigen entschwefelnde Wirkung. Es handelt sich hier um die Entfernung teils anorganischer, teils organischer Schwefelverbindungen. Die Zahl der Patente, die sich mit Desulfurierung befassen, ist außerordentlich groß.

Verfahren der Raffination von Ölen mit Alkoholen, Fuselöl, Aceton, Essigsäureäthylester, Eisessig u. s. w. sind in mannigfaltiger Kombination und Ausführungsform seit langem vorgeschlagen, und wenn sie bis heute so wenig Eingang in den Großbetrieb gefunden haben, besagt das nichts über ihren Wert, sondern beweist zum Teil nur den starren Konservativismus, in dem leider die Raffiniergroßindustrie noch immer befangen ist, und die geringe Neigung, Methoden des organisch chemischen Großbetriebes auf die Erdöltechnik sinngemäß anzuwenden. Teilweise kommen aber auch andere Momente in Betracht, wie etwa bei Alkohol Schwierigkeiten seitens der Steuerbehörde, Marktpreise für die erzielten Produkte u. s. w. Aber auch hier muß ein ständiger, wenn auch langsamer Fortschritt festgestellt werden.

Auf die FRASCH-Methode der Entschweflung mit Kupferoxyd während der Destillation ist bereits hingewiesen worden; desgleichen ist erwähnt worden, daß man die Benzinrektifikation möglichst mit der Raffination verbindet, indem man die Dämpfe durch mit Fullererde beschickte Türme streichen läßt (GRAY-Türme). Zahlreich sind endlich die Verfahren zur Verdeckung des Geruchs (Desodorisierung) unangenehm riechender Öle, teils durch Zusatz ätherischer Öle, teils durch Behandlung mit verschiedenen Reagenzien, durch Katalyse, Hydrierung u. s. w.

Herstellung des Erdölparaffins.

Es ist vielfach versucht worden, die festen Paraffinkohlenwasserstoffe durch Fällung bzw. Lösung von den flüssigen zu trennen, und als Reagenzien kommen Alkohol (Verfahren von PAULI und SINGER) sowie Amylalkohol, Aceton, Essigester, Isopropyl-, sek. Butylalkohol, Kresole, Toluol, Pyridinbasen, Benzolalkohol, schwefelige Säure u. a. m. in Frage.

Hier gilt das bezüglich der Raffinationsmethoden Gesagte ebenfalls. Vom Standpunkte der Technik, insbesondere soweit es verlustfreies Arbeiten in geschlossenem Apparatsystem anlangt, liegen bezüglich dieser Vorschläge keinerlei Schwierigkeiten vor. Nichtsdestoweniger ist heute die Trennung des Paraffins vom Öl durch Ausfrieren die fast allein angewendete Arbeitsweise. Das Ausfrieren erfolgte früher durch Winterkälte, jetzt ausschließlich durch künstliche Kälte, indem man Kältelauge (Sole), Calcium- oder Magnesiumchloridlauge, durch Eismaschinen entsprechend tief abkühlt und diese Kältelauge auf das zu kühlende Öl indirekt einwirken läßt, indem man in die Krystallisatoren Kühlschlangen oder Kühlmäntel, Linsen u. s. w. einbaut.

Es liegt nahe, das Paraffin direkt aus dem Rohöl abzuscheiden, und selbstverständlich liegen zahlreiche diesbezügliche Vorschläge vor, doch stehen dem infolge der Kolloidnatur des Paraffins sowie des Asphaltgehaltes der Öle Schwierigkeiten entgegen, welche eine praktische Lösung dieses außerordentlich wichtigen Problems bis heute noch nicht ermöglicht haben. Das Problem, direkt aus dem Rohöl in schonender Weise die Asphalte zu entfernen, wodurch die Weiterzerlegung und Entparaffinierung des entasphaltierten Rohöles wesentlich erleichtert wird, ist noch nicht gelöst worden. Es ist eine der wichtigsten von den vielen bis heute noch ungelösten Aufgaben der Erdöltechnik.

Friert man aus gewissen Rohölen mit geringem Asphaltgehalt bzw. aus geeigneten Rohölrückständen unter Verdünnung mit Benzin das kolloidale Paraffin aus, so gelangt man zu Petrolatum (Paraffinum liquidum), mineral jelly, welches in entfärbtem Zustande in der pharmazeutischen Praxis eine große Rolle spielt, desgleichen zu Vaselin.

Die zur Entparaffinierung gelangenden Destillate werden erst vollkommen entwässert, gelangen dann in die erwähnten Krystallisatoren und von hier in Filterpressen. Man erhält entparaffiniertes Öl und eine ölreiche Filtermasse, Gatsch, welche noch stark ölhaltig ist. Der Ölgehalt hängt von der krystallinischen Beschaffenheit des Paraffins sowie von dem Druck, der in den Filterpressen herrscht, ab, und die Filtrierfähigkeit überhaupt ist wesentlich bedingt von der Art und Weise der Destillation und der Viscosität des paraffinhaltigen Öles. Zu gleichzeitiger Gewinnung von Paraffin und Schmieröl aus hochviscosen Paraffinölen verdünnt man diese mit paraffinfreien oder paraffinarmen Zwischenölen. Auch wendet man fraktionierte Kühlung und Pressung derart an, daß erst bei Plus-Temperaturen (Plus-Kühlung)

die Hartparaffine, Plus-Gatsch, ausgefroren werden, welche in Plus-Pressen zurückgehalten werden, während das ablaufende Plus-Filtrat zur Tiefkühlung kommt und in Minus-Gatsch und Minus-Filtrat zerlegt wird. Man erreicht dadurch eine Fraktionierung des Paraffins und erspart Kälte, hat allerdings bei gewissen Paraffinen Schwierigkeiten in der Aufarbeitung des Minus-Gatsch. Diese zuerst von SINGER eingeführte Arbeitsweise hat sich wohl überall eingebürgert.

Das Minus-Filtrat gelangt aus der Paraffinfabrik in die Schmieröldestillation, wo die Verdünnungsöle und dann der Reihe nach die Spindel-, Maschinen- und ev. Zylinderöldestillate vorzugsweise durch Vakuumdestillation, unterstützt durch überhitzten Wasserdampf, abgenommen werden. Der Gatsch gelangte früher zur Entölung in hydraulische Pressen und wurde zu diesem Zwecke aufgeschmolzen, mit Benzin verdünnt und in Formen gegossen. Jede einzelne Form wurde in (Kamelhaar-) Tücher gepackt, die Formen zu zweien oder vieren zwischen die gewärmten Platten der hydraulischen Presse getan und nun durch Hochdruck die in Benzin gelösten Weichparaffine entfernt. Durch Wiederholung dieser Operation kam man zu Schuppen mit bereits geringem Ölgehalt. Die Schuppen wanderten dann in die Schwitzerei und von da in die Paraffinraffination oder früher direkt in die Raffination.

Das hydraulische Preßverfahren wurde, weil mit außerordentlich hohen Benzinverlusten, ständigen Feuersgefahren, bedeutenden Arbeitskosten und insbesondere hygienischen Schädigungen der Arbeiter verbunden (zufolge Bildung von Paraffinkrätze), nach dem Vorgang von SINGER durch die Heißfiltration gänzlich verdrängt.

Behufs Heißfiltration werden die Gatsche aufgeschmolzen, abkühlen gelassen und bei Plus-Temperaturen unter hohem Druck durch Filterpressen filtriert und so entölt. Die so erhaltenen Schuppen entsprechen dann vollkommen jenen der hydraulischen Preßstation.

Der so in großen Umrissen geschilderte Fabrikationsgang erfordert eine Apparatur, bei welcher auf die Besonderheiten der Arbeit bei tiefen Temperaturen Bedacht genommen wird. Alle auf Arbeit in der Kälte beanspruchten Apparaturen und Rohrleitungen müssen durch vorzügliche Isolierung sorgfältig gegen Kälteverlust geschützt werden. Man stellt Krystallisatoren und Filterpressen in entsprechend gekühlte Räume, welche gegen das Eindringen der Wärme von außen nach den Regeln der Kältetechnik geschützt werden und deren Temperatur durch Kühlvorrichtungen entsprechend niedrig gehalten wird. Die Kälte des ablaufenden Öles verwendet man in Austauschapparaten zur Vorkühlung des in die Krystallisatoren gelangenden Rohmateriales (Vorkühlapparate). Wo kaltes Wasser in hinreichenden Mengen vorhanden ist, kann auch dieses zur Vorkühlung herangezogen werden. Die Schmelzräume für das Paraffin müssen von den Kälteräumen vollkommen getrennt sein, und auch hier wird auf möglichste Wärmeökonomie gesehen, da die Paraffinfabrikation der kostspieligste Teil des ganzen Raffineriebetriebes ist. Die Entölung des Gatsches bzw. der Schuppen erfolgt fast ausnahmslos in Schwitzanlage, welche von den Kälteanlagen ebenfalls vollkommen getrennt sein müssen. Das Paraffin wird hier in Kuchen gegossen und durch Wärmezufuhr das Restöl ausgeschwitzt. Die Schwitzabläufe enthalten Öl und gelöste Weichparaffine, die in den Prozeß zurückgeführt werden; die entölten Paraffine werden abgeschmolzen und gelangen in die Raffination.

Öfters ist es zweckmäßig, die zur Entparaffinierung gelangenden Paraffinöldestillate (die vorteilhaft in leichte und schwere unterteilt werden) vorzuraffinieren, wodurch die Krystallisationsfähigkeit des Paraffins bedeutend gesteigert wird.

Über Krystallisationsdauer, Kühlgeschwindigkeit, Ausbeute u. s. w. lassen sich allgemeine Angaben nicht machen, weil hier, abgesehen von der Apparatur, örtliche und Marktverhältnisse eine Rolle spielen. So zwingt z. B. die Notwendigkeit der Herstellung tiefstockender Schmieröle zur Abscheidung von Weichparaffinen von geringerem Wert, und die Leistung der Kälteanlage wird dadurch herabgesetzt. Die Anforderungen an den Stockpunkt der Öle schwanken im übrigen mit der Jahreszeit (Sommer- und Winteröle), und ähnliche Faktoren beeinflussen auch den Fabrikationsgang.

Apparatur für die Paraffinfabrik.

Dem geschilderten Fabrikationsgange entsprechend unterscheidet man die Einrichtungen in solche: 1. zum Entwässern bzw. Vorraffinieren, 2. zur Kälteerzeugung und Abkühlung, 3. zur Filtration und Pressung, 4. zur Raffination (Schwitzen und Raffinieren) und endlich 5. zum Formen des fertigen Paraffins.

1. Einrichtungen zum Entwässern und zur Vorraffination. Wird das paraffinhaltige Destillat vorraffiniert, was in wärmedicht isolierten Säure- und Laugenagitatoren geschieht, so erübrigt sich bei sorgfältiger Arbeit besondere Entwässerung. Erfolgt keine Vorraffination, so geschieht die Entwässerung mit Hilfe von Dampfschlangen in den Absitzgefäßen und die Entfernung der letzten Wasserreste in oberhalb der Krystallisatoren angeordneten Klärgefäßen.

2. Apparate zur Kälteerzeugung und Abkühlung. Zur Kälteerzeugung dienen vorwiegend Ammoniakkältemaschinen (s. Kälteerzeugung). Sie kühlen die Kühllauge auf die gewünschte Tieftemperatur, meist rund -20^0, ab. Die gekühlte Lauge wird durch Zentrifugalpumpen in die Krystallisatoren getrieben, läuft von hier wieder in Sammelgefäße und gelangt erneut zur Kühlung und zur Rezirkulation. Zur Abkühlung des Paraffinöles, welches, wie schon erwähnt, gegebenenfalls bereits vorgekühlt in die Krystallisatoren gelangt, dienen Kühlapparate verschiedener Ausführung: liegende röhrenförmige, mit Transportschnecken zum Fortdrücken des Paraffinbreies eingerichtete Apparate mit Mantel, durch welche das Kühlmittel, die Lauge, im Gegenstrom fließt (ev. fließt die Lauge innen und das Öl außen), oder stehende Apparate, welche ineinandergeschaltete Zylinder vorstellen, so daß ein Kühlmantel gebildet wird, während das Öl durch ein Rührwerk langsam bewegt wird und die Kratzer die Kühlflächen von sich ansetzendem Paraffin immer wieder befreien. Das abgekühlte Öl wird durch eine mit der Bodenöffnung des Krystallisators verbundene Transporteinrichtung entfernt; auch können die Ablässe mit einer Pumpanlage in Verbindung stehen, um das gekühlte Öl in die Filterpressen zu befördern. Abb. 315 zeigt einen stehenden Krystallisator nach PORGES-W. SINGER. Bei den liegenden Apparaten nach NEUMANN-PORGES (*D. R. P.* 180637), NEUMANN (*D. R. P.* 309850) liegt die Rührwelle mit Kratzern horizontal, und die Kühlelemente sind aus sog. Linsen gebildet. Vgl. Bd. **II**, 611, Abb. 245 und 246 Braunkohlenschwelerei.

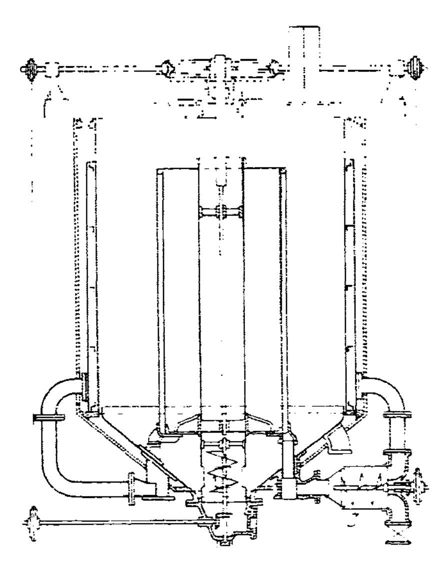


Abb. 315. Stehender Krystallisator nach PH. PORGES-W. SINGER.
Z Zirkulationsapparat für Sole.

3., 4., 5. Die Füllpumpen für die Filterpressen sind Plungerpumpen und so eingerichtet, daß die bereitstehende Filterpresse rasch gefüllt werden kann, wonach durch Mittel- und Hochdruckpumpen allmählich die Drucksteigerung in der Filterpresse bewirkt wird. Als Filterpressen dienen Kammer- oder Rahmenpressen, wie sie aus der Technik der Zuckerfabrikation bekannt sind. Das ablaufende Öl gelangt durch ein Sammelrohrsystem in die entsprechenden Ölvorlagen, die meist außerhalb des Filterpreßraumes angeordnet sind. Man pflegt zur Ausnutzung der Kälte Wärmeaustauschapparate zwischenzuschalten, um entweder Sole oder Frischöl abzukühlen.

Die Filterpreßarbeit ist diskontinuierlich; die gefüllte Presse wird geöffnet, der Kuchen fällt, wenn hinreichend trocken, auf die Transportschnecke oder wird durch Handarbeit entfernt, die Transportschnecke führt den zerkleinerten Kuchen in die Schmelzgefäße, welche bereits außerhalb des Kühlraumes liegen und worin der

Gatsch durch Dampfschlangen aufgeschmolzen wird, um in die Heißfiltration oder nach der Erstarrung in den Gußformen direkt in die Schwitzanlage zu kommen. Die Einrichtung der Schwitzanlage geht aus der Abb. 316 hervor. Ihre Beanspruchung hängt vom Ölgehalt des Rohmaterials ab.

Während in der europäischen Praxis die erwähnten 4eckigen Kammer- oder Rahmenfilterpressen üblich sind, verwendet man in Amerika ringförmige Pressen, welche mehrere 100 Platten enthalten; dementsprechend kann man auch den Druck, welcher bei Kammer- und Rahmenpressen von 4eckigem Format höchstens 15 *Atm.* betragen darf, wesentlich höher halten, etwa 40 *Atm.*, und erhält daher unvergleichlich trockeneres Material, das als Schuppen früher einen Handelsartikel bildete, entsprechend dem hydraulischen Preßparaffin. Vielfach erfolgt die Paraffinabscheidung durch schnelllaufende Superzentrifugen, System SHARPLES (*D. R. P.* 402 055, 434 012; *Ö. P.* 105 061/2/3; *A. P.* 1 373 743, 1 416 896, 1 558 619 u. s. w.).

Die Schwitzerei besteht aus sog. Schwitzkammern, in denen eine Anzahl von Tassen, etwa vom Format 3 × 3 *m*, übereinander angeordnet wird (Trockenschwitzerei). Jede Tasse enthält ein Sieb und unterhalb desselben einen flachen Konus. Durch geeignete Stellvorrichtungen und

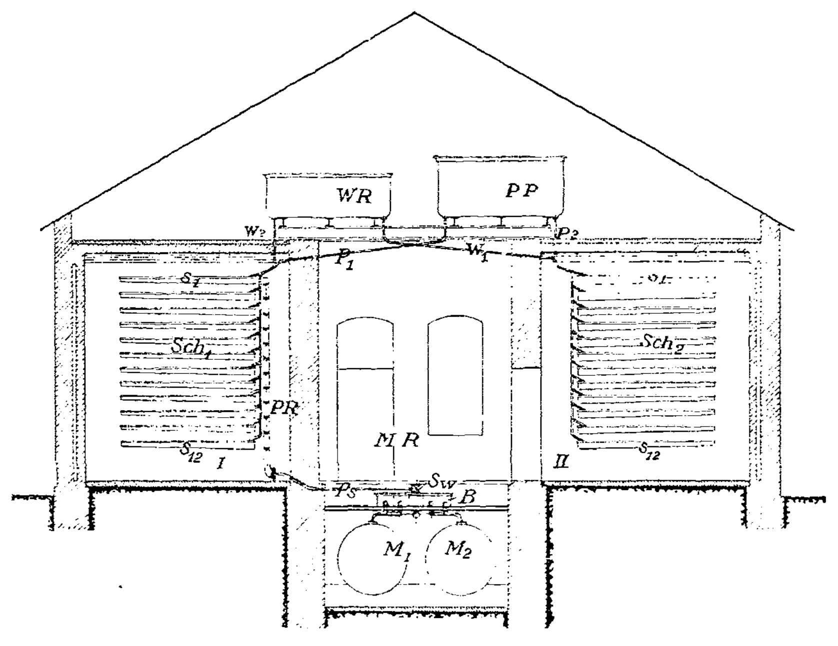


Abb. 316. Trockenschwitzkammer der MASCHINENBAU-A.-G. BLANSKO.

I, *II* Schwitzkammern; *Sch* Schwitzbatterien, bestehend aus 12 Wannen; *WR* Wasserreservoir; *PP* Paraffinfüllreservoir; $P_1 P_2$ Paraffinfülleitungen; $W_1 W_2$ Wasserfülleitungen; *PR* Paraffinablaufständer; *Ps* Leitung für das fertig geschwitzte Paraffin; *MR* Montejusraum; *B* Paraffinverteilungskasten; M_1 M_2 Montejus; *Sw* Hahn mit Schwenkrohr.

Überlaufverbindungen werden die Tassen von oben nach unten derart mit kaltem Wasser gefüllt, daß dieses Wasser nur bis zu den Sieben reicht. Dann wird durch Verteileinrichtungen aus Füllgefäßen oberhalb der Tassen das geschmolzene Rohmaterial derart einlaufen gelassen, daß es von Tasse zu Tasse läuft; es bildet sich eine Flüssigkeitsschicht von 6–8 *cm*, welche durch das unterhalb der Siebe zirkulierende kalte Wasser zum allmählichen Erstarren gebracht wird. Der so gebildete Kuchen liegt nun am Sieb auf; nun wird das Wasser abgelassen und die längs der Wände der Kammer verteilten Dampfheizschlangen werden allmählich in Tätigkeit gesetzt und die Kammer geschlossen. Mit steigender Temperatur beginnen die Kuchen zu schwitzen; das ausgeschwitzte Öl läuft durch die Siebe in den Konus und von hier durch die Rohrleitungen in Hahnenkammern und wird von da in Auffanggefäße weitergeführt. Man kann das Schwitzen entweder nur so weit fortführen, daß auf dem Sieb entöltes Paraffin mit einem Durchschnittsschmelzpunkt zurückbleibt, welches dann zusammengeschmolzen wird, oder man kann das Paraffin durch gesteigerte Wärme fraktionieren und kommt so zu einer Fraktion, deren *Schmelzp.* zwischen 70° und 80° liegt, also den des Erdwachses bzw. Ozokerites bereits erreicht. In der Regel fraktioniert man derart, daß ein Weichparaffin (Zündholzparaffin, Matchparaffin) von etwa 38–40° *Schmelzp.*, ferner Hartparaffin von 50–52° bzw. 54–56° *Schmelzp.* erhalten werden.

Das oder die Schwitzparaffine gelangen zur eigentlichen Raffination, welche wieder eine chemische oder physikalische, oder eine Kombination beider sein kann. Die Apparate für die chemische Raffination entsprechen jenen

der Schmierölraffination; natürlich muß durch Isolierung und Dampfschlangen für Warmhaltung des Paraffins gesorgt werden.

Schon frühzeitig hat man bei der Paraffinraffination von Entfärbungsmitteln, Kohle, Blutlaugensalzrückständen, Silicaten, Floridin Gebrauch gemacht, meist so, daß unmittelbar nach dem Säuern das Tonen erfolgte. Man läßt durch Filterpressen ablaufen; das raffinierte Paraffin gelangt auf Füllgefäßen in Gießstellagen, wo es auf die bekannten Brote vergossen wird; gegebenenfalls wird es in anderen Apparaten geschnitzelt oder geformt, je nachdem, welchen Verwendungszwecken (Kerzenfabrikation, Fußbodenparaffin) es zugeführt wird.

Nebenfabrikationen.

Destillation und Raffination sowie, im Falle der Verarbeitung paraffinhaltiger Öle, Paraffinfabrikation sind die Hauptarbeitszweige der Erdölraffinerie. Verbunden damit ist eine Reihe von Nebenbetrieben, u. zw. solchen, welche die Aufarbeitung der Abfallprodukte bezwecken, und solchen, welche der Instandhaltung der Apparaturen und insbesondere der Emballageherrichtung und -herstellung gewidmet sind.

Die Apparaturen zur Aufarbeitung der Abfallprodukte umfassen: Abfallsäurebearbeitung, Abfallaugeverarbeitung, sowie Reinigung und Entölung der Abwässer.

Abfallsäureverarbeitung. Benzin- und Petroleumabfallsäure enthalten asphaltartige Stoffe, Sulfo- und Ätherschwefelsäuren, Sulfone, schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe, schweflige Säure, Schwefelsäure und werden durch Absitzenlassen verhältnismäßig leicht entölt. Die sauren Öle wandern in den Prozeß zurück, die Abfallsäure wird in der Regel mit direktem Dampf behandelt, wodurch Trennung in verdünnte Abfallsäure (20—30° *Bé*) und Säureharz erfolgt. Das Säureharz wird als lästiges Abfallprodukt, wenn irgend möglich, gemischt mit Kohlenklein, Koksabfall u. s. w., unter Umständen in besonderen Feuerungen verfeuert; verschiedentlich wurden Vorschläge gemacht, es durch Extraktion mit Lösungsmitteln zu zerlegen, um die Sulfurierungsprodukte zu gewinnen. Wenn möglich, erzeugt man durch Einblasen von heißer Luft Asphaltsurrogate. Jahrzehntelang wurde es einfach vergraben und dadurch nach einiger Zeit vollkommen petrifiziert.

Die verdünnte Abfallsäure, sofern sie nicht als solche an Düngerfabriken u.s.w. verkauft, zur Eisen- oder Kupfervitriolerzeugung, zur Neutralisation der alkalischen Abwässer verwendet oder zur Entwässerung und Vorraffination gebraucht werden kann, wird in größeren Raffinerien regeneriert, konzentriert und auf 66° *Bé* gebracht.

Die Abfallauge wird selten wieder gewonnen; ev. werden die Naphthensäuren extrahiert, die naphthensauren Salze ausgesalzen und die Abwässer in geeigneten Apparaten, z. B. mit Kalkmilch, neutralisiert. Gewerbebehördliche Vorschriften in bezug auf die Beschaffenheit der die Raffinerie verlassenden Abwässer erschweren oft den Raffineriebetrieb ganz außerordentlich.

Die die Fabrik verlassenden Abwässer sollen nicht nur neutral oder höchstens schwach sauer sein, sie müssen auch, soweit dies technisch möglich ist, entölt werden. Hierzu dienen große, mit Scheidewänden versehene Bassins, sog. Ölfänger, aus denen das sich an der Oberfläche sammelnde Öl durch Pumpen wieder in den Betrieb zurückgeführt wird. Zur Erleichterung der Aufarbeitung hält man in den Betrieben die chemisch verunreinigten Wässer gesondert von allen anderen.

Was die Nebenbetriebe zur Instandhaltung anlangt, so hat jede Raffinerie Schlosserei-, Schmiede-, Klempnerei- und Zimmermannswerkstätte. Ganz große Raffinerien sind mit eigenen Gießereien und Werkstätten zur Herstellung von Apparaten ausgestattet.

Die Expeditionsabteilung umfaßt die Einrichtungen zur Abfüllung in Zisternenwagen oder Schiffe oder zur Herrichtung, Reinigung bzw. Herstellung der Emballagen für den Detailversand. Hierher gehören Kannenfabrikation, Einrichtung zur Reinigung der Eisenfässer, zur Reparatur, Reinigung und Leimung der Holzfässer und in größeren Fabriken eigene Faßfabriken.

Eine gesonderte Stellung nehmen, neben der Wasserhaltung, die Kraftstation ein, bestehend aus Dampfkessel, Dampfmaschinen, Motoren und Pumpenanlagen, verbunden mit den Einrichtungen zur elektrischen Beleuchtung, sowie insbesondere alle Einrichtungen zur Brandlöschung, wofür in neuerer Zeit insbesondere die verschiedenen Schaumlöschverfahren (s. Feuerlöschmittel) in Frage kommen.

An diesen eigentlichen Raffinierbetrieb schließen sich unter Umständen weitere Betriebe an, von denen im Anschluß an die Paraffinfabrik die Kerzenfabrikation, im Anschluß an die Schmierölraffination die Erzeugung konsistenter Fette, Spezialschmieröle, compoundierter Öle, von Starrschmieren, Bohrölen, emulgierten Ölen, Spezial-Zylinderölen und anderen kurz erwähnt sein mögen. Ebenso gehört die Vaselinfabrikation, die nur aus bestimmten Rohölsorten möglich ist, hierher. Natürliches Vaselin wird in schon geschilderter Weise durch Ausfrieren und Entfärben erzeugt; künstliches Vaselin ist eine Auflösung von Paraffin in weitgehend raffinierten Vaselinölen.

Die Regenerierung der Entfärbungsmittel ist, wenn sie staubförmig sind, schwierig und selten lohnend. Körnige Entfärbungsmittel, Fullererde vor allem, werden mit Benzin in Extrakteuren extrahiert und gelangen dann in Glühapparate, z. B. Drehtrommeln, wo sie regeneriert werden.

Gas, das nur verheizt wird ist nicht als Nebenprodukt zu werten, in einigen modernen amerikanischen Raffineriebetrieben wird es aber chemisch verarbeitet (s. u.).

Chemische Produkte aus Erdöl. Es handelt sich hier in erster Linie um Chlorierungs- und Nitroprodukte sowie um die durch Oxydation erhältlichen Fettsäuren. Chlorierungsprodukte der gasförmigen und niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe haben in jüngster Zeit erhöhtes Interesse gewonnen. Erwähnt sei die Gewinnung von Äthylenchlorid aus Crackgasen (Bd. **I**, 758), das als solches Verwendung findet und als Ausgangsmaterial für den technisch wichtigen Äthylenalkohol (Bd. **I**, 754) dient. Amylchlorid, Amylendichloride dienen als Lösungsmittel und besonders zur Herstellung von Amylalkohol (Pentasol) und dessen Ester (Bd. **I**, 461 und *Chem.-Ztg.* **1928**, 1016). Des weiteren werden aus Crackgasen Butyl- und Isopropylalkohol hergestellt (Bd. **II**, 715).

Sulfurierungsprodukte von Erdöl sind in den *D. R. P.* 264 785, 271 433 von Petroff beschrieben. Sie dienen als Fettspalter (s. Fettsäuren). Ähnliche Produkte sollen für Erzflotation, als Benetzungsmittel, als Emulgierungsmittel, zum Lösen von Gerbstoffen u. s. w. Verwendung finden.

Nitrierungsprodukte. Aus den Benzinfraktionen gewisser Erdöle, die aromatische Kohlenwasserstoffe in größerer Menge enthalten, werden nitrierte Toluole (Trinitrotoluol) erzeugt.

Oxydationsprodukte sind ebenfalls schon vor mehr als 50 Jahren hergestellt worden; das Problem der Fettsäureerzeugung aus Erdöl hat während des Krieges erneutes Interesse erweckt; jedoch ist die Erzeugung der wertvollen Fettsäuren bisher nicht gelungen.

Man kommt so allmählich immer mehr zu synthetischen Produkten. Die Erdöltechnik verwendet immer mehr die Arbeitsmethoden der organischen Chemie und verläßt langsam die empirischen Destillations- und Raffinationsmethoden. Dementsprechend ist auch z. Z. die Erfindertätigkeit auf dem Gebiete der Erdöltechnik so groß wie noch nie. Es ist darum auch gänzlich unmöglich, auch nur einen Teil der fast unübersehbaren Patentliteratur hier anzuführen.

Wie lange die heute fast allein maßgebende Verarbeitungsmethode zum Zwecke maximaler Benzinausbeute andauern wird, hängt von den Fortschritten ab, welche die Technik aus der Herstellung synthetischer Ersatzstoffe und der verschiedenen Hydrierungsverfahren in der nächsten Zeit aufweisen wird. Mit zunehmender Herstellung synthetischer Motortreibmittel aus Kohle oder billigen Erdölfraktionen wird sich wohl die Erdöltechnik mehr auf den Weg der chemischen Großindustrie durch Gruppentrennung und Synthese begeben.

Obwohl kaum anzunehmen ist, daß die durch Hydrierung von Kohle erzeugten Kohlenöle einen niedrigeren Einstandspreis haben werden als das Erdöl, so dürfte doch die Erdöltechnik allmählich dazu übergehen, einen Teil ihrer Produkte nach den Methoden der chemischen Großindustrie zu verarbeiten. Hierfür liegen bereits beachtenswerte Anfänge vor in der Verwendung des EDELEANUschen Reinigungsverfahrens und in der Verarbeitung der Crackgase u. s. w. auf Lacklösungsmittel (s. u.). Auch die Hydrierung von minderwertigen Erdöldestillaten und Rückständen dürfte für gewisse Länder, die über eine hochentwickelte chemische Industrie verfügen, von Interesse werden. Jedoch ist hierfür außerordentlich billiger Wasserstoff Grundbedingung; denn die Hydrierverfahren mit ihrer teuren Apparatur müssen, wenigstens soweit es sich um die Benzinherstellung handelt, mit den Crackverfahren konkurrieren können. Anscheinend sind z. B. diese Bedingungen noch nicht restlos erfüllt, und infolgedessen wird auch die Benzingewinnung durch Hydrierung von Erdölrückständen, Gasöl u. s. w. einstweilen noch nicht im Großbetrieb durchgeführt.

Verwendung. 1. Roherdöl. Abdestilliertes oder natürliches, sehr asphaltreiches und benzinarmes Rohöl von meist hohem spezifischem Gewicht dient für Beheizung, als Treiböl zur Erzaufbereitung (Bd. **I**, 798), zur Bindung von Staub und selten als Schmiermittel.

Das z. Z. vorwaltende Bestreben, so viel als möglich Benzin auf den Markt zu bringen, läßt es selbtverständlich erscheinen, daß alle anderen Verwendungsmöglichkeiten für Rohöl selbst zurücktreten. Was speziell die Ölheizung anlangt, so soll das Wichtigste darüber im Zusammenhang mit der Heizöl- bzw. Rückstandsverheizung gesagt werden.

2. Benzine. Die ganz leichten Kohlenwasserstoffe, wie die Pentane (Isopentan, Hexan, n-Pentan), die von 28—36° sieden, dienen als Lösungsmittel und besonders zur Herstellung von Chlorierungsprodukten. Letztere liefern mit Alkalien bzw. Acetaten die entsprechenden Alkohole bzw. deren Ester. Hergestellt werden anscheinend nach dieser Methode die verschiedenen Amylalkohole und insbesondere Pentasol, das 32% Methyläthylcarbincarbinol, 26% prim. normalen Amylalkohol, 18% Methylpropylcarbinol, 16% Isobutylcarbinol und 8% Diäthylcarbinol enthält (Bd. **I**, 461, und *Chem.-Ztg.* **1928**, 1016). Die Alkohole sowie deren Ester finden ausgedehnte Verwendung als Lösungsmittel für Lacke.

Unraffiniertes Benzin wird wohl kaum mehr verwendet, weil sich dies schon durch seinen unangenehmen Geruch, der stark anhaftet, und seinen Gehalt an „Fettstoffen“ (höher siedenden Anteilen) von selbst verbietet.

Wie überhaupt in der ganzen Erdöltechnik, herrscht besonders auf dem Gebiete der Benzinsortenbezeichnungen ein namenloser Wirrwarr, der es empfehlenswert erscheinen läßt, alle alten Bezeichnungen hier zu übergehen und darauf hinzuweisen, daß man in den Vereinigten Staaten, dem mächtigsten und daher ausschlaggebendsten Benzinproduktionsgebiet, dazu übergegangen ist, die Siedegrenzen in erster Linie als Charakteristikum für eine Erdölsorte zu verwenden. Es erübrigt sich dann der wenig besagende Gebrauch der Bezeichnungen Leicht-, Mittel- und Schwerbenzin, der jeweils an eine bestimmte Rohölsorte geknüpft ist und mit den Siedegrenzen des Benzins nur insofern zu tun hat, als für ein ganz bestimmtes Rohöl naturgemäß zutrifft, daß gewisse *spez. Gew.* gewissen ungefähren Siedegrenzen entsprechen. Versucht man aber, etwa pennsylvanisches mit indischem Benzin auf Grund der gleichen *spez. Gew.* im Hinblick auf die Siedegrenzen zu vergleichen, so findet man, daß indisches Benzin bei gleichen Siedegrenzen wesentlich höheres *spez. Gew.* zeigt.

Man ist daher dazu übergegangen, für die verschiedenen Benzinsorten einen „Destillationsbereich“ anzugeben und einen Anfangs- und Endsiedepunkt. So gilt beispielsweise für Flugzeugbenzin die amerikanische Vorschrift: bis 50° 5%, bis 95° 50%, bis 125° 90%, bis 150° 96%, Endpunkt 165°; oder für das sog. U. S. Government Motorbenzin: erster Tropfen 55°, bis 105° 20%, bis 140° 50%, bis 200° 90%; Endsiedepunkt 225°.

Hierzu kommen dann noch die Vorschriften in bezug auf Farbe, Schwefelgehalt, Säuretest u. s. w.

Vernünftigerweise wird an diesen Vorschriften (die obgenannten datieren vom 18. März 1924) nicht starr festgehalten, sondern im Einvernehmen mit dem AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE und dem U. S. BUREAU OF STANDARDS jeweils eine Korrektur, die zumeist in einer Erleichterung der Lieferungsbedingungen besteht, vorgenommen, wobei auf den maschinellen Fortschritt im Motorbau Rücksicht genommen wird; der bessere Motor ist naturgemäß jener, der nicht auf eine ganz bestimmte Benzinsorte angewiesen ist, sondern in bezug auf die Eigenschaften des Benzins, bei gleicher Leistung, einen möglichst großen Spielraum läßt.

Verwendung findet Benzin neben der heute alles überragenden für motorische Zwecke hauptsächlich als Whitesprit (Terpentinersatz), sog. künstliches Terpentin, Lösungsmittel für Gummi, Waschbenzin, wozu dann noch die verschiedenen Sorten

Naturgasgasolin kommen, welche speziell für den amerikanischen Markt Interesse haben. Auch hier gelten Vorschriften in bezug auf Siedebereich und Anfangs- und Endpunkt des Siedens, wie dies aus nachfolgender Tabelle, die dem Handbuch von CROSS, 2. Aufl., entnommen ist, ersichtlich ist.

	Whitesprit (Terpentinersatz)	künstliches Terpentin	Mineralsprit (Terpentiners)	Lösemittel für Gummi	Wasch-Benzin	Naphtha f. Naturgasolinfabrikat
Spez. Gew.	0,803	0,866	0,788	–	0,781	0,785
Anfangssiedepunkt	1311° *F*	303° *F*	288° *F*	124° *F*	280° *F*	236° *F*
10% Destillat	316	306	320	152	302	298
20% "	321	310	328	162	314	312
30% "	324	310	337	172	320	322
40% "	328	310	344	182	324	336
50% "	329	310	349	190	330	346
60% "	330	310	356	200	338	360
70% "	332	312	362	211	342	370
80% "	338	314	370	223	350	386
90% "	347	318	380	245	360	408
Maximum	364	346	412	305	400	448
Flammpunkt im geschlossenen Tagliabue-Apparat		91	90			

In Deutschland ist die Unterscheidung nach Leicht-, Mittel- und Schwerbenzin noch üblich. Man verwendet das Leichtbenzin (Gasolin) beispielsweise zur Herstellung von Luftgas, (s. d.), für Lötapparate, gelegentlich für Gaskraftmaschinen.

Den Mittelbenzinen lassen sich die Extraktionsbenzine, Waschbenzine für chemische Färbereien sowie das Grubenlampenbenzin für Bergwerke einreihen. Für Extraktionsbenzin schwankt der Siedebeginn von 60°–100°, der Endsiedepunkt, bis zu welchem etwa 98% überdestilliert sein müssen, von 110–145°. Diese Grenzen können naturgemäß nicht feststehen; denn mit je höherem Dampfdruck die Extraktionsapparate zu arbeiten vermögen, desto höher können die Endsiedepunkte der Extraktionsbenzine liegen.

Das Grubenlampenbenzin, wie es in den DAVYschen Sicherheitslampen gebrannt wird, hat heute, wo man möglichst auf Verwendung elektrischer Lampen übergeht, nicht mehr die besondere Bedeutung wie früher. Es unterliegt bestimmten Anforderungen. Beispielsweise soll es einen Siedebeginn von 60° haben; 75 *Vol.-%* sollen bis 100° übergehen; der Destillationsrückstand soll beim Abdestillieren von 90 *Vol.-%* innerhalb 6h vollkommen abdunsten. Es kommt im übrigen hier sehr auf die Rohölqualität an, aus dem das Grubenlampenbenzin hergestellt wird.

Was die Schwerbenzine anlangt, so verliert insbesondere für den Motorbetrieb die Unterscheidung zwischen leichtem und schwerem Motorbenzin vollkommen an Bedeutung, weil die große Erzeugung an leichtem Erdgasgasolin und schwerem Crackbenzin ein Mischen dieser Bestandteile mit primärem Rohölbenzin erforderlich macht; infolge dessen ist behufs Streckung der Benzinerzeugung der Endsiedepunkt immer mehr hinaufgesetzt worden.

Den Übergang von den eigentlichen Schwerbenzinen zum Leuchtpetroleum bilden die Whitesprite (Terpentinersatz, Lackbenzin bzw. auch fälschlich, wenn für Reinigungszwecke verwendet, Putzöl genannt), weil hier bereits als Qualitätsvorschrift ein gewisser Mindestflammpunkt verlangt wird, um eben ihre Verwendung in der Lack-, Firnis-, Kautschuk- und Löse-Industrie möglichst ungefährlich zu machen, weshalb man derartige Benzine auch kurz als Testbenzine bezeichnet. Für solche gilt beispielsweise ein Mindestflammpunkt von 21°, also gleich dem für Deutschland normierten Mindestflammpunkt des Leuchtpetroleums. Man stellt auch Testbenzine mit recht hohem Flammpunkt, sowie solche von ganz besonderem Lösevermögen her, die reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen sind, wie beispielsweise das aus niederländisch-indischem Rohöl gewonnene Sangajol.

Bei der Verwendung des Benzins sind zwei wichtige Eigenschaften zu berücksichtigen, welche Anlaß zu sehr umfangreichen Studien gegeben haben, ohne daß aber die bezüglichen Fragen restlos geklärt wären. Die eine betrifft die elektrische Erregbarkeit des Benzins beim Strömen durch Leitungen, die andere die Klopfeigenschaften von Motorbenzin.

Bei der elektrischen Erregung des Benzins beim Durchströmen durch Röhren und bei der Verwendung insbesondere in Waschapparaten handelt es sich um Reibungselektrizität. Es sind die verschiedensten Vorschläge gemacht worden, diese im Entstehungsmomente gefahrlos abzuleiten bzw. die Erregung überhaupt, z. B. durch Zusatz benzinlöslicher Seifen (Magnesiumoleat, Richterol) oder 0,1% Essigsäure, unmöglich zu machen. Insbesondere haben HOLDE und DOLEZALEK die Frage der elektrischen Erregbarkeit studiert, und man hält z. Z. die Erdung der Apparate immer noch für das wirksamste Mittel. Es kommt hierbei sehr auf lokale, besondere und vor allem auf die herrschenden Temperaturverhältnisse an, unter denen sich ein entzündliches Gemisch von Luft- und Benzingas bildet; der Explosionsbereich für Benzingas-Luft-Gemische wird mit 1,9—5,3% angegeben.

Angesichts des großen Umfanges, den die Verwendung von Motorbenzin heute erreicht hat, spielt die Frage der Klopffestigkeit (s. auch Motortreibmittel) eine besondere Rolle.

Unter bestimmten Verhältnissen entsteht im Automobilmotorzylinder ein mehr oder minder starkes Explosionsgeräusch (Klopfen), welches im Zusammenhang mit der Verbrennungsgeschwindigkeit des Benzins sowie mit dem Gehalt des Benzins an bestimmten Kohlenwasserstoffgruppen steht. Während man vor noch nicht langer Zeit für Motorbenzin die Vorschrift aufgestellt hat, daß es möglichst wenig ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten dürfe (eine Reihe von Crackverfahren sind auf dieser Anforderung aufgebaut), hat sich gezeigt, daß mit zunehmendem Umfang des Crackens in flüssiger Phase unter Druck rasch wachsende Mengen von Crackbenzinen mit relativ hohem Gehalt an ungesättigten Verbindungen erzeugt wurden, wobei man naturgemäß im Sinne des obigen Axioms bestrebt war, die ungesättigten Anteile wegzuraffinieren, so daß dadurch stark klopfende Benzine auf den Markt kamen. Eingehende Untersuchung der Crackbenzine im Motor führte zur Erkenntnis, daß gerade die ungesättigten Kohlenwasserstoffe als „Antiklopfmittel" wirken, ihre Wegraffination daher ein Fehler, dagegen ihr Vorhandensein von Wert ist. Da die aromatischen Kohlenwasserstoffe im Motor klopffrei verbrennen, setzt man zur Grundlage der Antiklopfwertbestimmung eines Treibmittels das Verhältnis seines Klopfwertes zu Toluol gleich 1.

Neben den ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen sind es gewisse Zusätze, welche dem Benzin Antiklopfeigenschaften erteilen. Hierher gehört vor allem Bleitetraäthyl, $Pb(C_2H_5)_4$ (Bd. II, 530), und Eisencarbonyl, $Fe(CO)_5$ (Bd. IV, 325). Die Wirkung dieser Metallverbindungen beruht anscheinend auf der Ausscheidung unendlich kleiner, als Mikrozündkerzen wirkender Metallteile (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, **II**, 1916).

Über die Ursachen des Klopfens sind die verschiedensten Theorien aufgestellt worden, z. B., daß es seine Entstehung der Bildung sehr explosibler organischer Peroxyde verdankt. Die Frage ist, wie erwähnt, noch nicht vollkommen geklärt, hat aber insofern sehr große praktische Wichtigkeit, als man immer mehr dazu übergeht, die Motoren mit höherer Kompression zu betreiben, vor allem, weil damit eine bedeutende Herabsetzung des Benzinverbrauches verbunden ist.

3. Leuchtpetroleum. Die Herstellung von Leuchtpetroleum war vor nicht zu weit zurückliegender Zeit der wichtigste Zweig der Rohölindustrie und das Bestreben dahin gerichtet, die Leuchtölausbeute aus einem gegebenen Rohöl so hoch wie möglich zu machen, was man auf Kosten der Qualität zum Teil dadurch erzielte, daß man Schwerbenzin mit schwerem Petroleumdestillat stellte, wodurch man wohl minderwertige, stark gelb gefärbte Sekunda-Qualitäten und ein oft mit zu niedrigem Flammpunkt zündliches Petroleum erhielt, aber eben die Ausbeute vergrößerte. Benzin, insbesondere Schwerbenzin, war wertlos; Rückstand, der oft fast die Hälfte des Rohöles ausmachte, war bestenfalls als Heizöl verwertbar, daher nicht viel mehr wert als das Rohöl selbst, zumal wenn er stark asphalthaltig oder paraffinreich war. Die Fabrikation von Schmierölen war das Privilegium weniger Fabriken bzw. auf wenige Rohölsorten, z. B. pennsylvanisches und Bakuöl, beschränkt. Wurde Rückstand in der Koksdestillation auf Koks vercrackt, so geschah dies ebenfalls zur Erhöhung der Leuchtölausbeute.

Die zunehmende Verwendung elektrischer Beleuchtung hat die Leuchtpetroleumerzeugung zurückgedrängt, und dazu kam das Bestreben, mehr Motorbenzin herzustellen. Heute beträgt die Leuchtölerzeugung in den Vereinigten Staaten nur mehr wenige Prozente des Rohöls.

Auch hier gilt es, sich von der lange Zeit in Gebrauch gewesenen Nomenklatur frei zu machen, man hat im allgemeinen niedrigtestiges und hochtestiges Leuchtpetroleum zu unterscheiden, sowie ebenfalls die Charakteristik der verschiedenen Sorten in der Feststellung ihres Siedebereiches und ihres Verhaltens beim Brennen in der Lampe zu sehen. Da dieses Verhalten beim Brennen von chemischen Eigenschaften (Gehalt an Carbüren, Schwefel, Paraffin) abhängt, sind diese Eigenschaften wesentlich.

Es gelten auch hier die verschiedenartigsten Lieferungsbedingungen. Die Frage der Entflammbarkeit war zur Zeit des alleinigen Gebrauches von Leuchtpetroleum vor allem wichtig und führte zur behördlichen Festsetzung von Mindestflammpunkten und zur Vorschreibung bestimmter Flammpunktsprüfer (s. S. 592); so war beispielsweise für normales Petroleum ein Flammpunkt von 21–28° ABEL-Test·Bedingung, wogegen für hochtestiges Öl, wie es als Leuchtturmöl, Solaröl, Colzaöl u. s. w. verwendet wird, auch Flammpunkte von 60° vorgeschrieben wurden. Besonderes Augenmerk ist auf die tadellose Raffination zu richten, weswegen die Vorschriften verlangen, daß freie Säuren oder Mineralsalze abwesend sein müssen. Durch Beschränkung des zulässigen Schwefelgehaltes und des Gehaltes an Carbüren soll die Dochtverkohlung möglichst eingeschränkt werden; die Brennprobe erfolgt daher nicht unter einer bestimmten Zeitdauer, nach welcher sich die ev. schädlichen Folgen der genannten Faktoren durch Zurückgehen der Leuchtkraft erkennen lassen.

Auch hier hat das *spez. Gew.* die ausschlaggebende Rolle gespielt, solange man am europäischen Kontinent allein auf den Bezug amerikanischen und besonders pennsylvanischen Öles aus den Exportraffinerien an der atlantischen Ostküste angewiesen war. Das Eindringen des russischen, wesentlich schwereren Kerosins auf den deutschen Markt bewirkte ein Abgehen vom *spez. Gew.*, war aber andererseits die Anregung zum Ausbau der Lampenkonstruktionen (s. Bd. **II**, 190), die bisher bloß auf die Verwendung der pennsylvanischen Leuchtöle eingerichtet waren.

Man lernte die Wichtigkeit des Dochtaufstieges, der Capillarität, der Luftzufuhr und der vielen anderen, das Brennen in der Lampe bestimmenden Faktoren kennen, und es zeigte sich, daß, in entsprechenden Lampen gebrannt, das russische Öl (Ähnliches galt auch für die galizischen und rumänischen Leuchtöle) mit gleichem Leuchteffekt wie das pennsylvanische brannte.

Die pennsylvanischen Sorten wurden, abgesehen vom *spez. Gew.*, vor allem durch die Farbe qualitativ unterschieden: Water white, Prime white, Standard white u. s. w., und die Leuchtöle aus anderen Rohölen mußten der amerikanischen Konkurrenz wegen auf Farbe raffiniert werden. Wie beim Benzin, hat man auch hier eingesehen, daß die Farbe nur bedingt ein Kriterium für den Leucht- bzw. Brennwert des Leuchtpetroleums ist, daß es vielmehr auch hier vor allem, von den erwähnten chemischen Eigenschaften abgesehen, auf die Siedegrenzen ankommt.

Ein Vergleich der verschiedenen Petroleumsorten ist aus einer Aufstellung von M. WEGER (*Chemische Ind.* **1906**, 24) zu ersehen.

Bezeichnung der Leuchtölsorte	Standard white (amerikanisch)	Nobel (russisch)	Salonöl (galizisch)	Edelweiß (rumänisch)	Petroleum Grabow (deutsch)
Spez. Gew. 15°	0,801	0,819	0,820	0,806	0,805
Reichstest	24,7°	32,7°	24,0°	22,7°	29,5°
Paraffinausscheidung beginnt	bei –13°	noch nicht bei 20°	bei –30°	noch nicht bei –20°	noch nicht bei –20°
Carbürgehalt in *Vol.-%*	14,6	12,2	21,9	21,4	16,2
Destillationsergebnis (Benzolmethode)	*Vol.-%* bis 125° = 0,0 „ 150° = 11,5 „ 200° = 34,0 „ 250° = 54,5 „ 300° = 78,0 „ 320° = 86,5	*Vol.-%* bis 143° = 0,0 „ 150° = 3,5 „ 200° = 40,5 „ 250° = 75,5 „ 280° = 88,0	*Vol.-%* bis 134° = 0,0 „ 150° = 13,0 „ 200° = 42,5 „ 250° = 62,5 „ 300° = 84,5 „ 310° = 88,0	*Vol.-%* bis 130° = 0,0 „ 150° = 16,5 „ 200° = 62,5 „ 250° = 86,0 „ 270° = 88,5	*Vol.-%* bis 135° = 0 0 „ 150° = 4,5 „ 200° = 37,0 „ 250° = 79,0 „ 270° = 90,0
Durchschnittliche Helligkeit der Lampen (Reformbrenner [12'''])	11,1 H.-E. (HEFNER-Einheit)	12,1 H.-E.	12,3 H.-E	11,9 H.-E.	12,7 H.-E.
Ölverbrauch pro 1^h und H.-E.	**3,4** *g*	3,1 *g*	3,1 *g*	**3,2** *g*	3,1 *g*

Besonders gut raffinierte Leuchtöle von hohem Flammpunkt kamen zuerst aus Amerika, bzw. aus amerikanischer Ware hergestellt (KORFFS Kaiseröl), auf den europäischen Markt; man hat dann in den europäischen Raffinerien für den gleichen Zweck die bei der Rektifikation des Benzins verbleibenden Benzinrückstände (zur Herstellung von Luxuspetroleum) verwendet. Ein Vergleich von pennsylvanischem Water white und KORFFS Kaiseröl ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle:

Spez. Gew. bei 15°		Reichstest (amtlicher Apparat)		Carbürgehalt *Vol.-%*		Destillationsergebnis[1] *Vol.-%*		Durchschnittshelligkeit der Lampe H.-E.		Ölverbrauch pro 1 h und H.-E. *g*	
a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
0,791	0,791	41°	50°	10,7	9,9	bis 131° = 0,0 „ 150° = 2,5 „ 200° = 39,0 „ 250° = 72,9 „ 300° = 92,4	0,0 0,3 31,9 74,5 92,5	12,1	12,3	3,2	3,1

a Pennsylvanisches Salonöl (Whater white); *b* KORFFS Kaiseröl.

Nicht immer erfolgte das Verbrennen des Kerosins in den üblichen Lampen; man verwendete auch als Sturmlampen Einrichtungen, in denen durch Zwischenerhitzung Petroleum verdampft wurde (Dürrlicht, Oleovaporlicht u. s. w.).

Die in der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie (Bd. II, 615) sowie in der Schieferölindustrie (s. d.) erzeugten, für Brennzwecke geeigneten Raffinate haben zuerst die Bezeichnung Photogen und Solaröl erhalten. Man hat dann ähnliche Schwerpetroleumfabrikate auch aus Roherdölen hergestellt und mußte zu ihrer Verwendung entsprechende Lampen konstruieren. Diese hochflammenden Leuchtöle spielen als Sicherheitsleuchtöle noch heute für Eisenbahnwagen-, Eisenbahnsignal- und Schiffsbeleuchtung eine Rolle. Ein Beispiel der Zusammensetzung eines solchen Öles zeigt die nachfolgende Tabelle, worin I normales Solaröl, II russische Pyronaphtha bedeutet.

Spez. Gew. bei 15°	Paraffinausscheidung beginnt bei	Fp	Brennpunkt	Farbe	Es destillieren in *Vol.-%* bis			
I 0,824	– 1°	130°	150°	weißgelb	260° = 0	300° = 46	310° = 62	320° = 80
II 0,871	–	150°	–	–	280° = 0	300° = 37,7		340° = 77

Über die Lampentheorie und die Resultate praktischer und wissenschaftlicher Erfahrung s. A. J. STEPANOFF, „Grundlagen der Lampentheorie", Stuttgart 1906, Enke.

Die Geschwindigkeit des Ölaufstiegs im Docht ist der inneren Reibung umgekehrt proportional; diese wächst mit dem *spez. Gew.* und mit der Temperaturabnahme. Der mit Öl angefüllte Querschnitt des Dochtes vermindert sich mit der Höhe, u. zw. in lockeren Dochten stärker als in dichten. Die Aufstiegsgeschwindigkeit ist sowohl von der Aufstiegshöhe, mit deren Zunahme sie sich stark verringert, wie auch von dem Durchmesser der Capillaren abhängig; für jede Höhe h existiert ein vorteilhafter Durchmesser, bei dem die Aufstiegsgeschwindigkeit die größte ist, nämlich derjenige, bei dem das Öl auf die Höhe $2h$ steigen kann. Für jede Aufstiegshöhe existiert also eine hinsichtlich der Lockerheit günstigste Dochtbeschaffenheit. Die Anwärmung des Brenners übt einen sehr großen Einfluß auf die Menge des zufließenden Öles aus; sie bildet den einzigen Regulator für dessen Zufluß, also auch eine Maßregel zur Verhütung des Sinkens der Flamme. Die Hauptursache des Sinkens bildet die ungenügende Anwärmung des Brenners. Zwischen der Höhe des Brenners und der Aufstiegshöhe, bei der das Sinken der Flamme beginnt, existiert ein Zusammenhang; hohe Behälter verlangen hohe Brenner. Soll die Brennerhöhe zur Verstärkung der Leuchtkraft verringert werden, so muß man den Brenner in den Ölbehälter hineinreichen lassen, da andernfalls ein rasches Sinken der Flamme erfolgt. Wenn schwere Leuchtöle nicht auf Lampen mit konstantem Niveau gebrannt werden, so muß man für eine stärkere Anwärmung des Brenners bzw. des Öles sorgen. Hilfsdochte sind nur dann von Nutzen, wenn sie das Öl im Dochtrohr verdampfen oder als Reservoir für den Hauptdocht dienen. Die Brandscheibe verstärkt die Anwärmung des Brenners, begünstigt also den Ölzufluß. Das günstigste Verhältnis für den Luftzutritt, bei dem sich also der relative Ölverbrauch – auf die Lichteinheit berechnet – am geringsten stellt, beträgt durchschnittlich 1,5 des theoretischen; er ändert sich aber etwas mit der Brennerkonstruktion. Meistens ist der Luftzutritt zu groß, zumal bei den Solaröllampen, bei denen daher ein ungünstiges Verhältnis zwischen Ölverbrauch und Leuchtkraft (Lichteinheit) besteht. Die Anschauung, daß schwere Leuchtöle einen größeren Luftzutritt benötigen als leichtere, da sie kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe enthielten, muß als unrichtig bezeichnet werden; das Gegenteil ist der Fall, da der Ölzufluß geringer ist. Bei zweckentsprechender Brennerkonstruktion ist das Verhältnis zwischen Ölverbrauch und Lichtmenge nahezu ebenso günstig wie für gewöhnliches Leuchtöl; man darf bei Herstellung der Brenner

[1] Methode KISSLING (vgl. *Ch. Rev. Fett u. Harz* I, 1896, Nr. 42).

die Luftzuführungsvorrichtungen nicht proportional ihrer Größe gestalten, sondern muß sie relativ kleiner bemessen; je größer der Brenner, umso geringer soll relativ die Luftzufuhr sein. Je größer die in der Viscositätszahl zum Ausdruck kommende innere Reibung eines Leuchtöls ist, umso enger muß der Raum für den Luftzutritt zwischen Dochtrohr und Mantel sein. Durch Tiefersetzung der Einschnürungsstelle des Zylinders verringert man den Luftzutritt und erhöht – allerdings nur wenig – die Geschwindigkeit des Luftstroms. Über die Leistungsfähigkeit der Lampe gibt vor allem die Analyse der abziehenden Gase Aufschluß. Bei der Bestimmung der Leuchtkraft von Leuchtölen muß man, um das günstigste Verhältnis zwischen Luftzutritt und Ölverbrauch sowie den Mindestverbrauch pro Lichteinheit zu ermitteln, die Öle unter verschiedenen Bedingungen für den Luftzutritt untersuchen.

Man hat neben diesen Leitsätzen aber noch darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Dochte in ihrer Beschaffenheit recht unregelmäßig sind, daß Luftfeuchtigkeit, eintretende Dochtverharzung und eine Reihe sonstiger störender Momente den Leuchteffekt schädlich beeinflussen können.

Das Petroleumglühlicht unter Verwendung von vergastem Leuchtöl und Glühstrümpfen hat nicht die erwartete Verbreitung gefunden (s. Beleuchtung, Bd. **II**, 190).

Was die Qualität der Leuchtöle anlangt, so fehlt es bis heute an internationalen Vereinbarungen, obwohl diesbezüglich s. Z. die INTERNATIONALE PETROLEUMKOMMISSION auf diesem sowie überhaupt auf dem ganzen Gebiete der einheitlichen Untersuchung und Qualitätsvorschreibung für Erdöle und Erdölprodukte Wertvolles geleistet hat. Für Deutschland gilt ein F_p von 21° ABEL, für Rußland beispielsweise 28°; die Vorschriften in den einzelnen Staaten der nordamerikanischen Union sind voneinander verschieden. An sich haben die Flammpunktvorschriften ihren Wert ohnehin eingebüßt, sie waren s. Z. eine notwendige Abwehrmaßregel gegen die Bestrebungen, möglichst viel von unverwertbarem Schwerbenzin in das Petroleum zu mischen. Der große Benzinbedarf von heute hat diese Vorschriften im Grunde genommen gegenstandslos gemacht, so daß das Eindringen untertestiger Brennöle in den Handel heute kaum mehr zu befürchten ist.

Dagegen bleibt nach wie vor der Schwefelgehalt ein wichtiges Kriterium, und man stellt diesbezüglich strenge Anforderungen. Allgemeingültige Vorschriften existieren aber nicht. Im allgemeinen hält sich der Schwefelgehalt unter 0,05%. Die Vorschriften, daß anorganische Stoffe nur in Spuren vorhanden sein dürfen, ungesättigte kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe, Carbüre (s. früher WEGER), in möglichst geringer Menge, finden sich in allen Lieferungsbedingungen, desgleichen auch die Vorschriften bezüglich Säurefreiheit. Die gelegentlich der Einführung der Petroleumbeleuchtung so aktuell gewesene Frage der Lampenexplosionen hat heute nicht mehr die große Bedeutung wie damals, u. zw., weil eben durch die große Nachfrage nach Benzin untertestiges Petroleum nicht mehr auf den Markt kommt, ferner weil die Verbraucher heute wesentlich mehr Schulung im Umgang mit Lampen haben, als dies naturgemäß vor Jahrzehnten der Fall war, endlich weil die Lampenkonstruktionen ja auf eine hohe Stufe der Vollendung gelangt sind.

Neben der Verwendung von Petroleum als Leuchtöl, als Leuchtturm- und Eisenbahnöl, spielen die anderen Verwendungsvorschläge, wie z. B. gegen Kesselstein, für Reduktionszwecke in der Metallaufbereitung, keine Rolle.

4. Mittelöle. Sie bilden, wie schon an anderer Stelle hervorgehoben, den Übergang von den Leuchtölen zu den Schmierölen oder Paraffinölen und werden teils unraffiniert, teils raffiniert verwendet. Die unraffinierten Zwischenöle haben sehr verschiedenartige Zusammensetzung. Sie führen den Sammelnamen Gasöle und haben, solange Leuchtpetroleum der Hauptzweck der Erdölverarbeitung war, einen recht schwierigen Markt gehabt. Mit dem Aufkommen der Ölgaserzeugung sowie der Carburierung von Leuchtgas und Wassergas haben sie zunehmenden Absatz gefunden und noch größeren seit der raschen Entwicklung der Dieselmotoren. Bei der Verwendung für die Carburierung oder den Dieselmotor spielen naturgemäß neben der technischen Eignung die jeweiligen Preisverhältnisse eine sehr wichtige Rolle. Der zunehmende Umfang des Benzinverbrauches führte vor allem dazu, die Gasöle zur Crackbenzinerzeugung heranzuziehen, so daß diese in immer steigendem Ausmaße im Raffineriebetriebe selbst verwertet werden und daher nicht in so großen Mengen wie früher auf den Markt kommen, was natürlich mit einem Anziehen der Preise verbunden ist.

Was die Ölgasbereitung anlangt, die unter Ölgas eingehend abgehandelt wird, so gehört sie zu der zersetzenden Destillation bzw. wird als pyrogene Zersetzung bezeichnet. Das Material zersetzt sich beim Eintropfen in glühende Retorten in Gas, Teer und Koks, wobei im Durchschnitt 1 *kg* Öl 500–600 *l* Gas neben 300–400 *g* Teer und 40–60 *g* Koks gibt.

Beim Carburieren von Wassergas handelt es sich um die Herstellung eines Gemisches von Ölgas und Wassergas, welches man dem Steinkohlengas beimischt. Das Steinkohlenleuchtgas, welches früher nach seiner Leuchtkraft gewertet

wurde, wird heute angesichts der fast restlosen Verwendung von Glühlichtbrennern nach seinem Heizwert beurteilt, welcher die Lichtausbeute des Glühlichtbrenners bestimmt, und durch die Carburierung wird eben der Heizwert erhöht.

Gasöle dienen ferner zur Gaswäsche und zur Entfernung von Naphthalinabscheidungen in den Leuchtgasleitungen.

Was die Verwendung von Zwischenöl für motorische Zwecke, insbesondere im Dieselmotor, anlangt, so erfordert die *PS*-Stunde etwa 190—200 *g* Öl von etwa 10 000 *Kcal* Heizwert. Der wesentlich günstigere Nutzeffekt des Dieselmotors gegenüber der Dampfmaschine hat ihm ständig zunehmende Anwendung gesichert, und es kommt hier ganz besonders der Schiffsmotor in Frage. Immer mehr Schiffe werden mit Motoren ausgerüstet.

Häufig werden für besondere Zwecke Zwischenöle raffiniert und kommen dann als Putzöle, Gelböle auf den Markt. Da die Viscosität der Zwischenöle sich etwa um höchstens 3° Engler herum (bei 20°) bewegt, kann man sie für die Schmierölfabrikation noch nicht verwenden, dagegen werden sie nötigenfalls im Paraffinbetriebe bei Verarbeitung stark paraffinhaltiger Fraktionen als Verdünnungsmittel benutzt.

5. Schmieröle (s. auch Schmiermittel). Die Schmierleistung einer Flüssigkeit wird in erster Linie durch Benetzung von Zapfen und Lager und die Größe des Randwinkels bedingt; die Capillarität spielt also eine ausschlaggebende Rolle. Die benetzende Flüssigkeit (z. B. Wasser, Öl) sucht im Gegensatz zur nichtbenetzenden (z. B. Quecksilber) stets die engsten Stellen auszufüllen, und diese Kraft ist so groß, daß sie unter geeigneten Umständen eine Berührung der reibenden Flächen verhindert; denn die Capillarkraft wächst bei sehr dünnen Schichten mit der Abnahme der Größe der Krümmungsradien (vgl. auch unter Schmiermittel). Von großer Bedeutung für die in geschmierten Lagern sich abspielenden Vorgänge ist die innere Reibung des Schmieröls, die in der Zähigkeit zum Ausdruck kommt. Die äußere Reibung, d. h. die Reibung zwischen der Flüssigkeit und den angrenzenden festen Körpern, also zwischen Schmieröl und geschmierten Flächen, ist nach L. UBBELOHDES Anschauung von dem Benetzungsgrad, mithin auch von der Größe des Randwinkels unabhängig; man kann annehmen, daß alle hier in Betracht kommenden Flüssigkeiten an allen festen Substanzen haften, daß die äußere Reibung mithin als unendlich groß zu setzen ist. Für die Bewegung des Schmieröls zwischen Zapfen und Lager ist also in erster Linie die Zähigkeit des Schmiermittels von maßgebender Bedeutung, ja nach UBBELOHDE (vgl. ENGLER-HÖFER, Das Erdöl, **1912**, Bd. I, 63—87) ist es sogar falsch, irgend einem Öl besonderer Provenienz oder besonderer Herstellungsart eine höhere Schmierfähigkeit beizumessen als einem anderen gleicher Zähigkeit; denn es kommt nur auf die Zähigkeit des Öles an. Indessen spielt, wie unten näher dargelegt, auch die als „Schlüpfrigkeit" bezeichnete Adhäsion des Schmiermittels an den Lagerflächen eine bedeutsame Rolle (vgl. *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1920**, 449). Natürlich gilt dies aber nur hinsichtlich der physikalischen Beschaffenheit der Schmieröle; durch die chemische Zusammensetzung (z. B. Gehalt an asphaltartigen oder anderen Bestandteilen, die durch den Schmiervorgang im ungünstigen Sinne verändert werden) kann die Schmierleistung natürlich eine starke Veränderung erfahren. Ein Schmiermittel par excellence gibt es im mechanischen Sinne nicht, sondern nur ein für den gegebenen Fall bestes Schmiermittel, das durch seine Zähigkeit gekennzeichnet wird.

Was die Schmierarten betrifft, so hat man zu unterscheiden zwischen einfacher Lagerschmierung (Schmierung von Zapfen und Lager), Dampfzylinderschmierung und Turbinenschmierung. Bei der einfachen Lagerschmierung sind wieder auseinanderzuhalten die unter kontinuierlicher Zu- und Abführung des Öles erfolgende Schmierung und die sog. Ringschmierung, bei der die nämliche Ölmenge immer wieder zum Schmieren benutzt wird, indem ein lose oder fest der

Achse (Welle) aufliegender, in das Öl tauchender und von diesem beim Rotieren einen Teil mitnehmender Ring das Lager mit Schmieröl versorgt. Auch bei der Turbinenschmierung, bei der die Turbinenwelle gleichsam im Schmieröl schwimmt, was durch einen auf das Öl ausgeübten Gegendruck erreicht wird, kommt für längere Zeit die nämliche Ölmenge zur Benutzung. Die altgewohnte einfache Lagerschmierung, bei der fortdauernd frisches, d. h. noch nicht zur Schmierung benutztes Öl auf das Lager gelangt, stellt relativ geringe Anforderungen an die Widerstandsfähigkeit des Schmieröls gegen die im Verlauf des Schmiervorgangs erfolgenden, auf die Veränderung seiner chemischen Zusammensetzung gerichteten Angriffe.

Das Dogma von der Unveränderlichkeit der Schmieröle wurde durch die bei der Ring- und Turbinenschmierung gesammelte Erfahrung erschüttert, und in noch höherem Maße zeigte sich dies bei der Schmierung der mit hochüberhitztem Dampf gespeisten Zylinder von Dampfmaschinen und der ebenfalls auf hohe Temperatur erhitzten Zylinder der Explosionsmotoren. Eine Veränderung macht sich bei wenig erhöhter Temperatur fast gar nicht bemerkbar, wenn dem Lager fortdauernd frisches Öl zugeführt wird, wenn also das zufließende Öl das auf dem Lager befindliche fortgesetzt verdrängt; sie zeigt sich in verhältnismäßig geringem Maße bei der Ringschmierung und bei der Wiederbenutzung des gebrauchten Öles nach erfolgter oberflächlicher Reinigung durch Filtration. Bei wesentlich erhöhter Temperatur und andauernder Benutzung der nämlichen Schmierölmenge, Verhältnissen, wie sie bei der Turbinenschmierung vorliegen, erfahren aber die Mineralöle starke Veränderungen; es bilden sich Oxydations- und Polymerisations- (Kondensations-) Produkte, und im weiteren Verlauf entstehen emulsionsartige, halbfeste Gemenge von Wasser, verändertem und unverändertem Schmieröl, welcher Vorgang allmählich einen solchen Umfang annimmt, daß man die verhältnismäßig große Ölkammer entleeren, reinigen und mit frischem Schmieröl beschicken muß. Einerseits entstehen dadurch bedeutende Ölverluste, da die Ölkammern 100, 200 und mehr *kg* Öl fassen, andererseits wird, was schlimmer ist, die Leistungsfähigkeit der Turbine stark beeinträchtigt. Die Bemühungen, durch Herstellung eines möglichst widerstandsfähigen Schmieröls diesen Störungen zu begegnen, haben zu keinem vollen Erfolg geführt. Noch viel tiefgreifender aber sind die Änderungen, denen die Mineralschmieröle unterliegen, die zum Schmieren der sehr hohen Temperaturen ausgesetzten Dampf- und Motorenzylinder dienen. Hier geht die Zersetzung noch wesentlich weiter als bei der Turbinenschmierung; es entstehen asphalt- und koksartige Bestandteile, die mit noch unverändertem Zylinderöl und abgeriebenen Metallteilchen eine zähe Masse bilden. Bei den Dampfzylindern lagert sich diese Masse da ab, wo die Wirkung des strömenden Dampfes weniger zur Geltung kommt, und so werden nach und nach der freie Zylinderraum und die angrenzenden Räume stark verschmutzt. Auch hier hat sich die Technik dazu bequemen müssen, bei ihren auf diesem Gebiete geschaffenen Neuerungen die Veränderlichkeit der Mineralöle zu berücksichtigen, u. zw. umsomehr, als die Zersetzung der Mineralschmiermittel durch die Gegenwart fester Stoffe, wie Sand, anorganische Salze, abgeriebene Metallteilchen, die auf irgend eine Weise in den Schmierraum gelangt sind, sehr beschleunigt wird. Die Ablagerungen in den Dampfzylindern und den Verbrennungskraftmaschinen, die Anhäufung fester Massen in den Schmierkammern der Dampfturbinen, die Abscheidung von Schlamm in dem Transformatorgehäuse ist häufig auf derartige katalytische Wirkungen zurückzuführen.

Auf diese Veränderlichkeit hat schon vor Jahren R. KISSLING mit besonderem Nachdruck hingewiesen und auch ein analytisches Verfahren (vgl. unten) angegeben, mittels dessen man den Grad der Widerstandsfähigkeit der Mineralschmieröle gegen die beim Schmiervorgang erfolgenden Angriffe zu bestimmen vermag.

Es sei hier noch ganz kurz auf den Begriff „Schlüpfrigkeit" eingegangen. In der Praxis ist man allgemein der Ansicht, daß die fetten Öle erheblich schlüpfriger sind als die mineralischen gleicher Zähigkeit, und man macht von Mischungen von Mineralölen mit fetten Ölen zur Erhöhung der „Schlüpfrigkeit" ausgiebigen Gebrauch; insbesondere erfreut sich das auf einen hohen Zäh-

flüssigkeitsgrad gebrachte, sog. geblasene (polymerisierte) Rüböl als Mischungsbestandteil großer Beliebtheit, und es wird allgemein behauptet, daß die mit etwas fettem Öl oder Talg versetzten Dampfzylinderschmieröle eine bessere Schmierleistung aufzuweisen haben als die unvermischten Zylinderöle.

Eine besondere Stellung nehmen die Voltolöle ein; dies sind Gemische von Mineralöl und fettem Öl, welche der Einwirkung elektrischer Glimmentladung ausgesetzt wurden und dadurch eine außerordentlich hohe Viscosität erhalten. Über Herstellung siehe Voltolöle.

Was die Schmierleistung anlangt, so gilt im allgemeinen: je größer der Druck, dem das Schmiermittel ausgesetzt ist, umso größer soll seine Zähigkeit sein, und je größer die Geschwindigkeit der zu schmierenden Gleitfläche, umso geringer die Zähigkeit. Die Anforderungen an das Schmiermittel sind bei geringem Druck und geringer Geschwindigkeit der gleitenden Fläche mäßig, dagegen bei hohem Druck und großer Geschwindigkeit hoch. Das Schmiermittel muß bei geringem Druck und großer Geschwindigkeit eine geringe, bei großem Druck und großer Geschwindigkeit jedoch große Zähigkeit besitzen.

Die Mineralmaschinenfette sind bei gewöhnlicher Temperatur starre Schmiermittel von großer Zähigkeit und großer innerer Reibung, die aber schon bei mäßig erhöhter Temperatur von 40—50° ziemlich dünnflüssig werden und nach dem Wiedererstarren eine die Schmierfähigkeit sehr ungünstig beeinflussende, gummiartige Beschaffenheit annehmen; wenn sie trotzdem so umfangreiche Verwendung finden, so liegt dies daran, daß sie infolge ihrer großen Zähigkeit außerordentlich widerstandsfähig gegen Druck sind, ferner nur in geringem Maße aus dem Schmierlager herausgepreßt werden, wodurch man wenig verbraucht und die Schmierkosten bedeutend herabsetzt; außerdem erfolgt die Schmierung wesentlich reinlicher als bei Verwendung flüssiger Öle.

Ohne hier auf all die aus Konkurrenzrücksichten verwendeten verschiedenartigen Bezeichnungen der Schmieröle einzugehen, sei erwähnt, daß man im allgemeinen die Gruppe der Lagerschmieröle von jenen der Zylinderöle unterscheidet. Die Lageröle wieder unterteilt man einerseits in helle und dunkle bzw. in Spindelöle, leichte und schwere Maschinenöle. Die Zylinderöle wieder werden ebenfalls in helle und dunkle und außerdem in Sattdampfzylinderöle und Heißdampfzylinderöle unterschieden. Ausschlaggebend für die engeren Unterscheidungen ist vor allem Viscosität, welche bei niedrig viscosen Schmierölen bei 20 und 50° bzw. bei hochviscosen Ölen bei 50 und 100°, bei Zylinderölen bei 100°, gelegentlich auch 150° bestimmt wird. Daneben spielt der Flammpunkt eine Rolle. Was diesbezüglich die Zylinderöle anlangt, so hat insbesondere die Erfahrung während des Krieges gezeigt, daß, so wie bei den Schmierölen, die Anforderungen an den Flammpunkt ohne Schaden für die Verwendung wesentlich herabgesetzt werden können.

Eine Sonderstellung nehmen gewisse Öle von besonderen Eigenschaften ein, die eigentlich nicht zum Schmieren, sondern in der Elektrotechnik als Transformator- und Schalteröle Verwendung finden. Angesichts der zunehmenden Verwendung der Elektrizität beschäftigt man sich gerade in jüngster Zeit ganz außerordentlich viel mit der Qualität dieser Öle, weil bei ihnen die Widerstandsfähigkeit gegen Funkendurchschlag, die Unveränderlichkeit (geringe Neigung zum Verharzen) und aus Sicherheitsgründen ein gewisser Minimalflammpunkt wichtig sind.

Neben den genannten Faktoren spielt insbesondere für den Außenbetrieb die Kältebeständigkeit der Schmieröle eine wichtige Rolle. Aus paraffinfreiem Rohöl hergestellte Öle, wie die Baku-Schmieröle, welche bei Temperaturen bis —20° noch flüssig sind, hatten daher lange, z. B. im Eisenbahnbetriebe, eine bevorzugte Stellung. Durch die Entwicklung der Paraffinfabrikation ist es aber gelungen, derartige Schmieröle mit besonders tiefem Coldtest, wie sie z. B. als Eismaschinenöle auf den Markt kommen, auch aus paraffinhaltigem Rohöl herzustellen.

Spindelöle umfassen im allgemeinen Öle der Viscosität 5—15° E bei 20° bzw. Öle bis 3,5° E bei 50°, Flammpunkt 140—200° Martens-Pensky (M. P.). Sie finden Anwendung für Maschinen, die bei geringem Druck, aber größerer Geschwindigkeit arbeiten, also für Zentrifugen, Turbinen, leichte, schnellaufende Transmissionen, schnellaufende Dampfmaschinen bis etwa 20 *PS*, Elektromotoren, Dynamos, Schnellpressen, Automobilgetriebe, Fahrräder, Nähmaschinen, u. s. w. Sie werden, wie alle anderen Schmieröle auch, oft mit vegetabilischen und animalischen Ölen verschnitten.

Die leichten Maschinenöle haben etwa bis 25° E/20 entsprechend 3,5 bis 5,5° E/50, F_p 170—220° M. P. Sie dienen für leichte Transmissionen, mäßig belastete Maschinenlager, Dynamos, Automobile, Zentrifugen, Ventilatoren, Dreschmaschinen, Dampfmaschinen mit mäßigem Lagerdruck und geringer Umdrehungszahl, Landwirtschaftsmaschinen, Lokomobilen u. s. w.

Die schweren Maschinenöle zeigen mit etwa 5,5° E/50 beginnende Viscositäten bis etwa 3° E/100, wo bereits der Übergang zur Gruppe der Zylinderöle beginnt, bei einem Flammpunkt von 190—220° M. P. Sie dienen zur Schmierung schwerer Transmissionen und Maschinen bei hoher Belastung und großem Lagerdruck, ev. mäßig erhöhter Temperatur und werden öfter mit pflanzlichen und tierischen Ölen vermischt.

Während es sich bei diesen genannten Ölen um Arbeit bei relativ mäßigen Temperaturen und Außenschmierung handelt, dienen die Zylinderöle der Innenschmierung bei hohen Temperaturen, gelegentlich auch bei hohen Drucken. Da sich hierfür lange Zeit andere Schmiermittel, wie Rüböl, Knochenöl, vor allem Ricinusöl, besonders bewährt haben, war es anfangs nicht leicht, Mineralzylinderöle einzuführen, zumal sie als besonderen Nachteil raschen Viscositätsabfall bei steigenden Temperaturen zeigen, unter Umständen auch zu niedrigen Flammpunkt. Es ist aber hier insbesondere durch die Destillation der Schmieröle im Vakuum und geeignete Raffinationsmethoden gelungen, Heißdampfzylinderöle mit einer Viscosität von selbst 6° E/100 und mehr und Flammpunkten von bis rund 300° M. P. herzustellen, und außerdem sind die Zylinderölschmierapparate wesentlich verbessert worden.

Neben der Unterscheidung der Zylinderöle in helle und dunkle und in Sattdampf- und Heißdampfzylinderöle hat man auch Destillatzylinderöle von Rückstandszylinderölen zu unterscheiden. Im allgemeinen genügen für geringen Dampfdruck asphaltfreie Öle von 8—10° E/50, bei etwa 4 *Atm.* Betriebsdruck von 15° E/50, bei 10—12 *Atm.* 25° E/50, für Überhitzung 30—50° E/50. Für Automobilzylinderschmierung verlangt man möglichst helle und paraffinfreie Öle von 6—13° E/50, bei Ölen für Hochdruckluftkompressoren entsprechend hohen Flammpunkt zur Vermeidung von Explosionen.

Von den hellen Maschinenölen soll Eismaschinenöl einen Kältepunkt (Erstarrungspunkt) von nicht über —21° besitzen, Stellwerksöl für Eisenbahnbetrieb von nicht über —15°. Bei Dampfturbinenölen kommt es in erster Linie auf möglichst geringen Gehalt an asphaltbildenden Stoffen, also auf eine niedrige Verharzungszahl an. Für Luftkompressionsmaschinen mit gekühlten Zylinderwänden benutzt man dünnflüssige, für Schieberkompressoren dickflüssige Öle mit hohem Flammpunkt. Gasmotoren und Dieselmotoren verlangen zur Schmierung von Zylinder und Pumpe sehr viscose Öle mit hohem Flammpunkt. Automobilzylinderöle sollen arm an hochsiedenden Anteilen sein, da sonst infolge der Mitverbrennung eines Teiles des Schmieröls im Explosionszylinder leicht Koksbildung eintritt. Der Säuregehalt aller dieser reinen Mineralschmieröle soll — als SO_3 berechnet — 0,01% nicht übersteigen. Bei den mit fetten Ölen gemischten Mineralschmierölen liegt der Säuregehalt natürlich wesentlich höher; so wird für ein aus höchstens 76% Mineralöl und mindestens 24% geblasenem Rüböl bestehendes Marineschmieröl eine Säurezahl von nicht über 3,5 (zur Neutralisation von 1 *g* Öl erforderliche Anzahl *mg KOH*) vorgeschrieben. Für ein Compoundmaschinenöl mit mindestens 10% Rüböl läßt eine andere Behörde einen Säuregehalt von höchstens 0,15% (als SO_3 berechnet) zu. Von dunklen, zur Schmierung von Eisenbahnwagenachsen bestimmten Mineralölen wird behördlicherseits verlangt, daß ihr Erstarrungspunkt nicht über —5° (für Sommeröl) bzw. nicht über —12 bis —20° (für Winteröl) liege. Der Gehalt an in Normalbenzin unlöslichen Stoffen (Asphalt) soll höchstens 0,2 bis 0,5% betragen, d. h. die von verschiedenen Eisenbahnbehörden für den Erstarrungspunkt des Winteröls und den Asphaltgehalt gestellten Anforderungen bewegen sich innerhalb der Grenzen —12 und —20° bzw. 0,2 und 0,5%. Die an Dampfzylinderöle gestellten Anforderungen sind sehr verschieden; es wird nämlich vorgeschrieben für die Viscosität bei 50° mindestens 30 bis 60, bei 100° mindestens 3 bis 7, für den Flammpunkt im PENSKY-MARTENS-Apparat (vgl. unten) mindestens

250 bis 300°, im offenen Tiegel 370 bis 334°, für den Säuregehalt – berechnet als SO_3 – höchstens 0,01–0,1 %, je nach dem zulässigen Gehalt an fettem Öl, der 7,5 % nicht übersteigen darf, von den meisten Behörden aber überhaupt als unzulässig betrachtet wird. Bezüglich des Asphaltgehalts lauten die Vorschriften ebenfalls sehr ungleich. Von den überaus zahlreichen Präparaten, die man als Starrschmieren zu bezeichnen pflegt – es gehören hierher die Mineralmaschinenfette (konsistenten Maschinenfette), die Zahn- und Kammradfette, Achsenlagerfette, Ketten- und Seilschmieren, Kühl- und Sicherheitsschmiermittel u. s. w. –, seien hier nur die viel verwendeten, aus Kalk, Rübölseife und Mineralöl bestehenden Fabrikate erwähnt, von denen bereits oben die Rede war. Man verlangt von ihnen, daß sie sich bei Wärmegraden von –5 bis +25° in ihrer Konsistenz nur unbedeutend ändern, daß sie bei längerem Lagern oder nach 10stündigem Erhitzen auf 100° nicht verharzt und eingetrocknet erscheinen. Ihr Säuregehalt soll 0,3 % – als SO_3 berechnet –, ihr Wassergehalt 4 % nicht übersteigen.

Während die unzähligen Tabellen über Schmieröle meist Viscosität und Flammpunkt als das Charakteristikum hervorheben, zeigt die Praxis, daß speziell bei Zylinderölen die Klassifikation auf Grund von Flammpunkt und Viscosität nur mit großem Vorbehalt richtig ist; denn hier haben angesichts der hohen Arbeitstemperatur Viscosität und Flammpunkt viel weniger Wichtigkeit als die Verdampfbarkeit der Öle und ihre Neigung zur Bildung von Harzen und Verkokungen, wobei noch maschinentechnische Voraussetzungen konstruktiver Natur, richtige Ölzuführung und -verteilung, zweckmäßige Zirkulation u. s. w. eine wichtige Rolle spielen. Für Schmierölverbrauch und Schmieröleffekt ist eben in der Praxis der Maschinenkonstrukteur und Betriebsingenieur ebenso verantwortlich wie der Schmierölfabrikant, was darum hier hervorgehoben sei, weil es noch immer gang und gäbe ist, für Störungen und Mißerfolge in der Schmierung nur den Schmieröllieferanten verantwortlich zu machen.

Die nachfolgende Übersicht bezweckt, aus der Fülle der Tabellen einige charakteristische Angaben herauszuziehen, wobei im übrigen auf die vom VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE aufgestellten Richtlinien und auf die Angaben in Holde, „Die Kohlenwasserstoffe" hingewiesen sei.

Einige typische Schmierölqualitäten.

Marke	*Spez. Gew.* 15°	E/20	E/50	Flammpunkt Grade	Stockpunkt Grade	Bemerkungen
Spindelöl	über 0,940	2,6–12	–	etwa 140	– 5	höchstens 0,5 % SO_3
Dynamoöl . . .	über 0,950	–	2,5–6	über 160	– 5	höchstens 0,01 % SO_3 (Winteröl, Stockpunkt mindestens –5°, Asche höchstens 0,01 %)
Lagerschmieröl .	über 0,965		3–8	etwa 140	– 5	0,1 % SO_3 (Winteröl – 5°, Aschegehalt höchstens 0,05 %, Hartasphalt unter 0,25 %)
Automobilöl . .	–		4–8	185	– 5	Maximum 0,07 % SO_3 (Winteröl – 5°, Asche höchstens 0,05 %, Hartasphalt höchstens 0,02 %)
Kompressoröl . .	–		2,5–6,5	163 225	– 30 bis +0	
Transformatoröl .	0,885	5		150 bis 155	– 40	
Sattdampf-Zylinderöl	0,950		3,8 bis 100	275 280		
Heißdampf-Zylinderöl	0,915		5,5 bis 100	325 330		
Spezialvoltol (Gleitöl VII) .	0,930		16	175	– 15	
Fahrradöl	0,880	4,8		150	– 40	
Kompressoröl . .	über 0,940	4–12	–	155 bis 145	– 20	0,3 % SO_3 (Hartasphalt)
Eisenbahnwagenöl	0,900 bis 0,940	40–80	7–10	145 160	– 5	0,2–0,5 % (Sommeröl)
Eisenbahnwagenöl	0,900 bis 0,950	25,60	4,5–10	135 150	– 15 bis – 20	0,3 % SO_3 (Hartasphalt) 0,2–0,5 % (Winteröl)

Diese wenigen Beispiele sollen nur die außerordentliche Mannigfaltigkeit der verwendeten Schmierölqualitäten veranschaulichen.

Für Transformatorenöle gilt z. Z. die Vorschrift, *spez. Gew.* unter 0,920 bei 20° bzw. für im Freien stehende Apparate 0,895, Viscosität Maximum 8 E/20, Flammpunkt 145° MARCUSSON offener Tiegel, Stockpunkt – 15° bzw. für im Freien stehende Apparate unter – 40°, wenn Wärmeeinrichtungen fehlen. Das Öl soll bei 20° total klar sein und frei von Mineralsäuren, Aschengehalt nicht über 0,01%, Goudronzahl unter 0,1%. 70h bei 120° im Sauerstoffstrom erhitzt, muß das Öl vollkommen klar bleiben; auch darf nach dem Abkühlen kein benzinunlöslicher Niederschlag entstehen. Ebenso darf Kochen mit alkalischer Natronlauge keinen Asphaltniederschlag geben. Endlich verlangt man für Öle im Betriebe eine Dielektrizitätsstärke von ungefähr 80 *kV/cm³*, für Frischöle 125 *kV* (TYPKE, Petroleum **1928**, 1456).

Der außerordentliche Umfang der Schmierölverwendung hat die Frage des sparsamen Schmierölverbrauches und im Zusammenhange damit der Wiederbrauchbarmachung von gebrauchtem Schmieröl (Regenerierung) aktuell gemacht. Man hat insbesondere während der Kriegszeit für sparsame Schmierölwirtschaft bestimmte Normen aufgestellt und eine Reihe von fest eingewurzelten Anschauungen über Viscosität und Flammpunkt bei dieser Gelegenheit über Bord geworfen. Einen großen Anteil an der Lösung dieser Frage, vielleicht den größeren, hat der Maschinenbetrieb und der Maschinenkonstrukteur. Was die Regenerierung der Schmieröle anlangt, so handelt es sich um Entfernung der durch den Betrieb in das Schmieröl gelangenden Verunreinigungen (feste Stoffe, Feuchtigkeit, Schmutz) sowie um Veränderungen, welche das Schmieröl selbst durch Oxydations- und Polymerisationsvorgänge erleidet.

Die Entfernung der mechanischen Verunreinigungen erfolgt durch Zentrifugieren, Filtrieren und auf ähnliche Weise, wogegen es schon wesentlich schwerer hält, die chemischen Veränderungen rückgängig zu machen bzw. die chemisch veränderten Produkte zu entfernen. Es gelingt dies teilweise durch mäßige, insbesondere physikalische Raffination unter Verwendung von Erden, elektrischer Behandlung, Vakuumdestillation u. s. w.

Neben diesen hier geschilderten Schmierölen gibt es, wie schon aus der allgemeinen Übersicht zu ersehen war, eine ganze Menge von Schmierölen und Schmiermitteln besonderer Zusammensetzung. Es sind in erster Linie die compoundierten Öle (Gemische von Schmieröl mit animalischen und vegetabilischen Fetten, Seifen u. s. w.), sodann die Graphitschmieröle zu erwähnen. Insbesondere in der Werkzeugmaschinenindustrie, wo von jeher emulgierte Öle (Bohröle) in Verwendung waren, werden immer mehr wasserlösliche bzw. emulgierte Öle gebraucht. Desgleichen finden Schmieröle als Textilöle umfangreiche Verwendung und werden für gewisse Zwecke durch Zusätze elektrisch leitend gemacht. Schmieröle dienen ferner zum Einfetten von Leder, als Metallschutz.

6. Paraffin. Die hauptsächlichste Verwendung findet es in der Kerzenfabrikation, wo es das ursprünglich allein verwendete Stearin zum großen Teile verdrängt hat. Man verwendet hierfür meist Sorten mit 51–55° Erstarrungspunkt. Die Weichparaffine von etwa 38–40° dienen besonders zur Zündholzfabrikation.

Außer den in Bd. II, 614, angegebenen Verwendungszwecken dient Paraffin ferner für Bohnermassen, in der Papierfabrikation, zum Wasserdichtmachen von Schiffstauen u. s. w., zum Wachsen und Schmieren von Nähfäden und Garnen, zur Holzkonservierung, zum Schutze der Schiffe gegen Holzwürmer, als Webereirollen für Spulmaschinen, für flüssige Polituren, für Rostschutz, für elektrotechnischen Isolierlack, für Rohrüberzüge, zum luft- und wasserdichten Einhüllen von Nahrungsmitteln, z. B. Käse, für Hanfseilschmiere, für Nachtlichte, als Ersatz bzw. zum Strecken von Bienenwachs und Ozokerit, zum Paraffinieren von Patronen, in der Mikroskopie zur Einbettung der Präparate, in der Laboratiumspraxis für Ölbäder, zur Stopfenabdichtung, zum Überziehen von Gefäßen gegen Korrosion, für Abdichtung von Apparaten, zur Herstellung von Behältern aller Art, für Schuhcreme und Schuhwichse, zum Stahlhärten, zum Schlichten von Baumwollen, als antiseptisches Verbandmaterial, Hautcreme, Pomaden, Schmierstifte, Zahnpasten, in der kosmetischen Chirurgie, feinzerteilt gegen Hautverbrennungen, als Laxativ, für medizinische Salben, ferner in der Galvanoplastik, für Mimeographen. Außerdem in den verschiedensten Mischungen, z. B. für Kohlepapier, Faserimprägnierung, Lederwachs, Weinkorke, Sohlenimprägnierung, als Glas- und Gefäßüberzug, als Ersatz für trocknende Öle, mit Farbstoffen für farbige Paraffinpräparate, mit Nitronaphthalin für leichtbrennbare Massen, für Wachsstreichhölzer, mit alkoholischer Natronlauge für Metallreinigung, mit Kautschuk u. s. w. zum Schutz von Metallen und Textilien, mit Schweineschmalz als Heilsalbe.

Paraffinöle dienen zum Waschen von Gasen, für Schuhcreme, als Poliermittel.

7. Vaselin dient für die Herstellung verschiedener pharmazeutischer Präparate, wie Vasogene, Vasolimente, Vasenole (zu erwähnen ist vor allem Paraffinum liquidum, Petrolatum u. s. w.). Es dient ferner zum Polieren von Metallen und zusammen mit Kolophonium zur Herstellung von Brauerpech, die Vaselinöle als Salbengrundlagen, für kosmetische Präparate, Haaröle, ferner als Abführmittel.

8. Destillationsrückstände dienen zur Heizung und für asphaltartige Produkte zur Teerung von Straßen;

Asphaltöle für Kitte, gegen Schafräude.

Erdölasphalt für Straßenbau, mit Paraffin für elektrische Isolierung, für Dachpappefabrikation und Papierüberzüge, zum Wasserdichtmachen, als Füllmaterial zur Imprägnierung;

Erdölkoks zur Heizung, Brikettierung, Herstellung von Batteriekohlen und Elektroden (s. Elektrische Kohlen, Bd. **IV**, 372);

9. Crackgase zur Herstellung von Ruß und Schwärze, neuerdings zur Darstellung von Äthylenalkohol (s. Bd. **I**, 754);

10. Säureharz zur Heizung, zur Herstellung wasserabstoßender Überzugsmassen, zur Herstellung von Gerbmaterialien, als Asphaltsurrogat;

11. Naphthensäuren zur Herstellung billiger Seifen, für Isolationszwecke, für Schiffsbodenanstrich.

12. Es sei ferner der Vollständigkeit wegen darauf hingewiesen, daß Erdöl bzw. Erdöldestillate Verwendung finden zur Schädlingsbekämpfung, besonders gegen Fliegen, Stechmücken, zum Glätten der Wogen, zum Vertreiben von Nebeln über Wasserflächen, als Rohmaterial zur Herstellung von synthetischem Kautschuk u. s. w.

13. Ölheizung. Zur Ölheizung werden bald schwere benzinfreie Rohöle, bald Zwischenöle bzw. im Destillationsbetriebe abfallende Öle, wie bei der Crackbenzinherstellung gewonnene Rückstandsöle oder aber Rohölrückstände selbst (dort, wo deren Verarbeitung aus irgend welchen Gründen nicht lohnt oder unmöglich ist) verwendet.

Die ursprüngliche Verbrennung für Heizzwecke erfolgte in primitiver Weise, indem man das brennende Öl über treppenförmig aufgestellte Schalen fließen ließ. Später kamen dann die sog. Ölbrenner auf (Zerstäuber), die darauf beruhen, daß durch ein Rohr mit meist konischem Mundstück Öl fließt und durch einen Dampf- oder Luftstrahl zerstäubt wird (Dampfzerstäuber, Luftzerstäuber). Durch geeignete Düseneinrichtungen ist es späterhin gelungen, die Zerstäubung auch ohne Dampf und Luft unter entsprechend hohem Druck durchzuführen (Druckzerstäuber). Man muß hierbei dafür Sorge tragen, daß die Düsen nicht durch Verunreinigungen, Koksablagerungen u. dgl., verstopft werden, desgleichen, daß nicht durch Feuchtigkeit der Heizeffekt herabgesetzt wird. Über Einzelheiten s. Feuerungsanlagen; auch in bezug auf den Schwefelgehalt gelten verschiedenartige Vorschriften, insbesondere im Hinblick auf die zunehmende Verwendung der Ölheizung im Schiffsbetriebe.

Untersuchung. Zur Untersuchung und Wertbestimmung der Erdöle und der Erdölprodukte bedient man sich vorwiegend sog. konventioneller Methoden. Die wichtigsten sollen im nachstehenden kurz besprochen werden; daran schließt sich eine gedrängte Schilderung des bei der Wertbestimmung der Erdölprodukte innezuhaltenden Untersuchungsganges.

A. Die Methoden zur Untersuchung und Wertbestimmung der Erdöle und der Erdölpräparate.

1. Bestimmung des *spez. Gew.* und des Ausdehnungskoeffizienten. Man bedient sich gewöhnlich der hydrostatischen Waage oder geeichter Aräometer, ferner der Pyknometer oder, wenn nur sehr geringe Mengen zur Verfügung stehen, der sog. Schwimmethode. Zur Ermittlung des Ausdehnungskoeffizienten dient das Dilatometer (HOLDE, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle. 5. Aufl., 1918, S. 8).

2. Die spezifische Wärme bestimmt man nach E. GRAEFE mittels der HEMPELschen Calorimeterbombe (*Petroleum* **2**, 521), die Verdampfungswärme mittels des v. SYNIEWSKIschen Apparats (*Ztschr. angew. Chem.* **11**, 621 [1898]), den Heizwert mit Hilfe der von KROECKER verbesserten BERTHELOT-MAHLERschen Calorimeterbombe (HOLDE, Untersuchung **1918**, 72; Bd. **II**, 647).

3. Zur Bestimmung des Wassergehalts dient entweder die Destillationsmethode unter Zusatz von mit Wasser gesättigtem Xylol oder die Zentrifugierung, indem man das in geeignet gestalteten, graduierten Glasgefäßen befindliche, mit Benzin verdünnte Rohöl so lange zentrifugiert, bis sich die zur Abscheidung gelangte Wasser- und Schmutzschicht nicht mehr vermehrt. Nach E. GRAEFES Vorschlag soll man das aus 1 cm^3 der mit 15 cm^3 wasserfreien Äthers verdünnten Ölprobe nach Zugabe von gepulvertem Natriummetall entwickelte Wasserstoffvolumen messen (*Petroleum* **1**, 815).

4. Bestimmung des Aschegehalts. Von Leuchtölen nimmt man 500 cm^3 in Arbeit, destilliert den größten Anteil ab und bringt den Rest (etwa 50 cm^3) in einem Platintiegel zur Verbrennung, indem man ein kleines zusammengerolltes, aschefreies Stück Fließpapier mittels der Schlinge eines quer über dem Tiegel liegenden Platindrahtes so in der Mitte des Tiegels festhält, daß es, bis auf den Boden des Tiegels tauchend, als Docht wirkt; Schäumen oder Spritzen tritt dann nicht ein. Der Rückstand wird nach Befeuchtung mit Ammoniumnitrat verascht. Bei Schmierölen verfährt man ähnlich, nimmt aber geringere Mengen in Arbeit (vgl. *Ztrbl.* **1928**, I, 280).

5. Bestimmung des Erstarrungs- und Schmelzpunktes. *a)* Beginn der Paraffinausscheidung. Die in einem Reagenszylinder befindliche Öl- (Leuchtöl-) Probe wird in den inneren gekühlten Luftraum eines mit einer geeigneten Kältemischung (Eis und Kochsalz) beschickten Abkühlungsapparats gebracht. In das Öl taucht ein an einem Faden hängendes kleines Thermometer, dessen Skala von -20 bis $+20^0$ reicht, derart ein, daß seine Quecksilberkugel unmittelbar über dem Boden schwebt. Man nimmt in bestimmten Zeitabständen, deren Dauer sich nach der Schnelligkeit der Abkühlung richtet, das Reagensglas zur raschen Beobachtung aus dem Kühlapparat heraus, hält den unteren Teil des Reagensglases vor das Auge und läßt das Thermometer hin- und herpendeln. Die Temperatur, bei der eine leichte, durch Ausscheidung von Paraffinkryställchen hervorgerufene Trübung eben sichtbar wird, bildet das Kriterium für den Paraffingehalt der Ölprobe.

b) Erstarrungspunkt. Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Maschinenölen bedient man sich der nämlichen Apparatur; man füllt das Reagensglas bis zu einer Marke mit dem Öl, senkt das Thermometer so weit ein, daß sich die Oberkante der Quecksilberkugel 2 *mm* unter der Öloberfläche befindet, bringt das so beschickte Reagensglas in den Abkühlungsapparat und beobachtet das Verhalten des Öles in der oben geschilderten Weise; indessen bildet hier nicht der Beginn der Paraffinausscheidung, sondern das Starrwerden der Öloberfläche das Kriterium. Man nimmt jedesmal, wenn die Temperatur des Öles um etwa $0{,}5^0$ gesunken ist, das Reagensglas aus dem Abkühlungsapparat und beobachtet unter schwachem Neigen des Glases, ob die Öloberfläche noch beweglich ist. Wenn diese Beobachtung stets in gleicher Weise, gleichsam mit automatischer Genauigkeit, vorgenommen wird, so erhält man bei wiederholter Prüfung der nämlichen Ölprobe übereinstimmende Ergebnisse.

c) Der *Schmelzp.* paraffinreicher Öle bzw. ölreicher Paraffinmassen kann in einem von KISSLING konstruierten Apparat erfolgen; für die Schmelzpunktsbestimmung paraffinfreier oder an Paraffin sehr armer Öle dient bei der preußischen Bahnverwaltung ein besonderer (U-Rohr) Apparat, den KISSLING (Laboratoriumsbuch, II. Aufl., 1923, 9) vereinfacht hat.

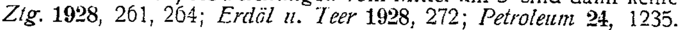
d) Erstarrungspunkt des Rohparaffins, Reinparaffins, Ceresins u. s. w. Man bedient sich hierzu nach SHUKOFF (bzw. KISSLING) eines DEWARschen Vakuummantelgefäßes (s. Abb. 255, Bd. **II**, 623) von 50 cm^3 Inhalt, beschickt es mit etwa 35 cm^3 der geschmolzenen Paraffinprobe und setzt mittels Korkverschlusses ein erwärmtes Thermometer auf, dessen Quecksilbergefäß bis in die Mitte des Paraffins taucht, dessen Skala von $47-57^0$ reicht und in Zehntelgrade geteilt ist. Das so beschickte Gefäß wird 1^h lang in einem auf 60^0 erwärmten Wasserbad belassen – liegt der Erstarrungspunkt des Paraffins über 57^0, so muß man ein Thermometer mit weiter reichender Skala benutzen und das Wasserbad auf 65^0 erwärmen –, dann schüttelt man das Gefäß so lange, bis das klare Paraffin sich zu trüben beginnt. Hierauf läßt man das Gefäß stehen und liest minutlich die Temperatur ab; bleibt sie mindestens 2′ lang konstant, so gilt der betreffende Temperaturgrad als Erstarrungspunkt des Paraffins.

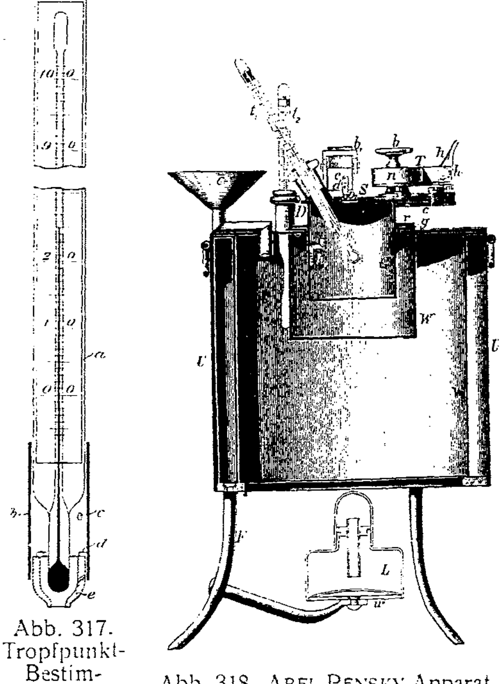
e) Tropfpunkt. Der durch Abb. 317 veranschaulichte Apparat besteht aus einem Einschlußthermometer *a* und einer das Quecksilbergefäß umgebenden zylindrischen, geschliffenen, 10 *mm* langen, an der unteren Mündung 3 *mm* weiten Glashülse *e*, die von einer mit dem Thermometer fest verbundenen, federnden Metallhülse *b* gehalten wird. Das Thermometergefäß ist überall gleich weit von der Wandung der Glashülse entfernt, deren oberer Rand sich etwa 2 *mm* über der Oberkante des Quecksilbergefäßes befindet. *c* ist eine kleine Lüftungsöffnung, *d* bezeichnet einen von 3 Sperrstäbchen, welche die stets gleiche Lage des Quecksilbergefäßes in der zu prüfenden Masse gewährleisten. Die kleine Glashülse wird mit der zu prüfenden Masse gefüllt, sei es – bei salbenartigen Körpern – durch Hineinstreichen, sei es durch Eingießen der geschmolzenen Substanzen. Dann befestigt man die Glashülse am Thermometer, indem man sie so weit in die Metallhülse schiebt, wie die Sperrstäbchen es gestatten. Der fertig beschickte Apparat wird in einem etwa 4 *cm* weiten Reagensrohr mittels eines Korkes befestigt und im Wasserbad – man nimmt hierzu zweckmäßig ein Becherglas von 3 *l* Inhalt – erwärmt, u. zw. soll die Temperatur des Bades minutlich um 1^0 ansteigen. Als Tropfpunkt gilt der Temperaturgrad, bei dem der erste Tropfen abfällt. Man hat scharf zu unterscheiden zwischen Substanzen, die in geschmolzenem Zustande in die Glashülse gegossen werden dürfen, und solchen, die eingestrichen werden müssen, weil sie, wie z. B. die Starrschmieren, ihre Konsistenz nach dem Schmelzen wesentlich verändern.

6. Bestimmung des Flamm- und Brennpunktes. *a)* Bestimmung des Flammpunktes im geschlossenen Behälter. α) Der ABEL-PENSKY-Apparat. Dieser Apparat, Abb. 318, besteht aus dem zur Erwärmung des zu prüfenden Leuchtöls dienenden Wasserbad *W*, dem Kessel *G* und dem Verschlußdeckel, der das Thermometer t_1 und die durch ein Triebwerk *T* betätigte Zündvorrichtung b_1 trägt. Der Wasserbehälter *W* ist mit dem Fülltrichter *C*, einem Überlaufrohr und dem Thermometer t_2 versehen. Das in der Mitte von *W* eingelötete Kupfergefäß bildet einen Hohlraum, in den das Gefäß *G*, nachdem man es zur Marke h_1 mit dem zu prüfenden Leuchtöl beschickt hat, eingesenkt wird. Mehrere Öffnungen im Deckel und Schieber werden in der einen Endlage des durch Triebwerk *T* betätigten Schiebers verdeckt, in der anderen freigegeben. Nach Aufziehen des Triebwerks mittels Schraube *b* drückt man den Hebel *h* herunter; die dadurch ausgelöste Spannkraft der Feder des Triebwerks bewegt den Schieber *S*, so daß die Öffnungen im Deckel und Schieber freigegeben werden und mittels eines Knaggens das kleine Lämpchen *e* um seine horizontale Achse so weit gedreht wird, daß die eine kleine Zündflamme tragende Drahthülse *d* durch die freigegebene Öffnung in den Luft und Leuchtöldampf enthaltenden Gasraum des Kesselchens *G* genau 2″ lang eintaucht. Der Temperaturgrad, bei dem das Gemisch von Luft und Leuchtöldampf durch das Flämmchen entzündet wird, gilt als Flammpunkt oder „Test“ der betreffenden Leuchtölprobe. Jedem behördlich geeichten „Petroleumprober“ wird eine sehr ausführlich gehaltene Beschreibung und Gebrauchsanweisung beigegeben; deshalb kann hier auf weitere Angaben verzichtet werden.

β) Der PENSKY-MARTENS-Apparat. Dieser durch die Abb. 319 veranschaulichte Apparat besteht aus dem Eisenkörper *H*, der durch den mit Asbestpappe bekleideten Messingmantel *L* vor

zu starker Wärmeabgabe geschützt wird. Man beschickt den Kessel E, der, durch eine Luftschicht davon getrennt, im Eisenkörper H ruht, bis zur 35 *mm* über dem Boden gelegenen Marke M mit dem zu prüfenden Öl, erhitzt dann den Apparat mittels eines großflammigen Brenners, beginnt von 100–200° an – je nach dem Flammpunkt der betreffenden Ölprobe – den Handrührer J regelmäßig zu bewegen und läßt dann, nachdem die Temperatur des Öles um 20°, vom Beginn des Rührens an gerechnet, gestiegen ist, durch Drehen des Handgriffs G das Zündflämmchen Z mit der gleichen automatenhaften Präzision in die freigegebene Deckelöffnung eintauchen, wie dies beim ABELschen Petroleumprober das Triebwerk besorgt. Während des Eintauchens wird das Rühren unterbrochen. Die Temperatur des Öles darf von 20° unterhalb des Flammpunktes an nur noch um 4–6° minutlich steigen, vorher um 6–10°, um zu lange Versuchsdauer zu vermeiden. Dem Verlöschen des Zündflämmchens beim Eintauchen, was ziemlich häufig vorkommt, begegnet man mittels des neben der Zündflamme befindlichen Sicherheitsflämmchens S. Weichen die bei der Prüfung einer Ölprobe erhaltenen Ergebnisse um mehr als 3° voneinander ab, so ist der Versuch ein oder mehrere Male zu wiederholen. Bei Prüfung von Ölen, deren Flammpunkt sehr hoch liegt, ist es infolge der hohen Temperatur ziemlich schwierig, einigermaßen befriedigende Daten zu erzielen; Abweichungen vom Mittel um 5° sind dann keine Seltenheit. Vgl. *Chem.-Ztg.* **1928**, 261, 264; *Erdöl u. Teer* **1928**, 272; *Petroleum* **24**, 1235.





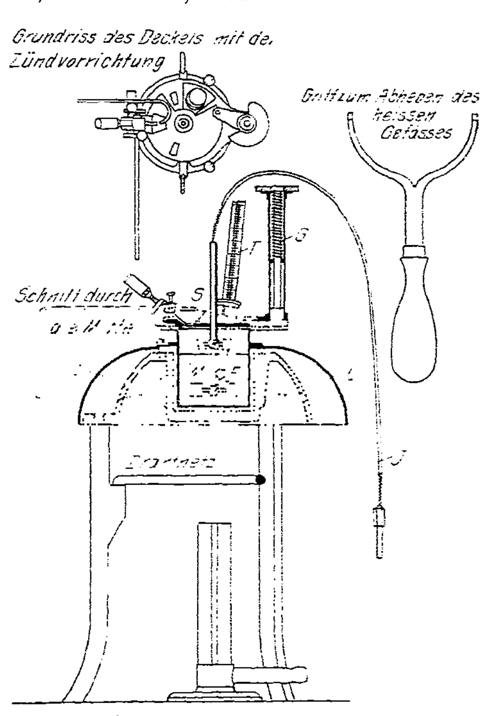


Abb. 317. Tropfpunkt-Bestimmung.

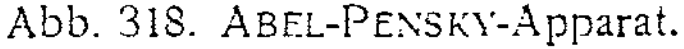


Abb. 318. ABEL-PENSKY-Apparat.

Abb. 319. PENSKY-MARTENS-Apparat.

b) Bestimmung des Flamm- und Brennpunktes im offenen Behälter. Ein den betreffenden Lieferungsbedingungen der Eisenbahnbehörden zugrunde gelegter Apparat besteht aus einem 4 *cm* hohen und 4 *cm* weiten Porzellantiegel a (Abb. 320), der im Einsatz h der halbkugelförmigen, 18 *cm* breiten Blechschale b steht und auf der darunter befindlichen, 1,5 *cm* hohen, die Seitenwandung des Tiegels nicht berührenden Sandschicht erhitzt wird. Die Schale b ist fest mit dem Dreifuß verbunden; durch den Einsatz h ist die Stellung des Tiegels auf dem Sande genau bestimmt. Seitlich am Rande der Schale ist ein kurzes Rohr i befestigt, in das der Bolzen k eingepaßt ist. Das Rohr hat oben und unten in der Längsrichtung einen 30 *mm* langen Schlitz, in dem sich ein unten mit dem Bolzen k, oben mit dem Zündrohr g fest verbundener Stift l bewegt. Am linken Ende biegt der Schlitz rechtwinklig um, wodurch das Zurückfallen des Zündrohrs in die punktiert gezeichnete Ruhelage ermöglicht wird. Der Bolzen k ist am rechten Ende mit einem Holzgriff o zur Führung versehen. Die Stellung des in waagrechter Lage befindlichen Zündrohrs ist so gewählt, daß sich die Spitze 2 *mm* über dem Tiegelrande befindet. Beim Erhitzen des Öles auf etwa 150°, den mittleren Flammpunkt der gebräuchlichen Waggonachsenöle, steigt das Öl im Tiegel um etwa 4 *mm*; es befindet sich also bei der nahe dem Flammpunkt liegenden Temperatur nicht mehr 10, sondern nur noch 6 *mm* vom Tiegelrande entfernt. Da die Flamme 10 *mm* lang ist, so müßte die Zündrohrmündung 6,5 *mm* vom Tiegelrande entfernt sein, wenn die Flammenspitze, wie es die Vorschrift verlangt, der Öloberfläche bis auf 2–3 *mm* genähert werden soll. Erfahrungsgemäß wird aber die Zündflamme durch die aufsteigenden Öldämpfe seitlich abgebogen, so daß die Zündrohrmündung nur 2 *mm* vom Tiegelrande entfernt sein darf. Um die strahlende Hitze des Brenners abzuhalten und die Erhitzung wirksamer regeln zu können, empfiehlt es sich, den Rand der Schale b mit Asbestpappe zu umgeben. Die

Wärmezufuhr soll von etwa 100⁰ an langsamer erfolgen; von etwa 120⁰ an soll die Temperatur minutlich nur um 3–5⁰ steigen. Bis zur Erhitzung auf 145⁰ soll man von 5 zu 5⁰, von da ab bei der Temperaturzunahme um je 1⁰ prüfen, indem man den Bolzen *k* mittels des Griffes *o* so dreht, daß das Zündrohr, dessen Flamme auf genau 10 *mm* eingestellt ist, in die horizontale Lage kommt. Man bewegt es dann langsam und gleichmäßig einmal hin und her, dergestalt, daß die Zündflamme sich jedesmal 4'' über dem Tiegelrande befindet. Die mechanische Führung der Zündvorrichtung ist von J. MARCUSSON angegeben (*Ch. Rev. Fett- & Harz-I.* **1907**, 9). Die Prüfung soll so lange fortgesetzt werden, bis bei Annährung des Flämmchens ein vorübergehendes Aufflammen über die Öloberfläche oder eine schwache Verpuffung wahrnehmbar wird. An diese Bestimmung des Flammpunktes schließt sich dann unmittelbar die des Brennpunktes, die darin besteht, daß man das Öl so lange weiter erhitzt, bis es nach Entfernung der Zündflamme von selbst weiter brennt; indessen ist die Bestimmung des Brennpunktes unexakt.

Die in Nordamerika und manchen anderen Ländern noch viel gebrauchten Apparate von TAGLIABUE, SAYBOLT und DOXRUD können hier nur genannt werden.

7. Die Bestimmung der Zähigkeit (Viscosität) und der Konsistenz. *a)* Die Bestimmung der Zähigkeit. Von den zahlreichen im Laufe der Jahre konstruierten Zähigkeitsmessern oder Viscosimetern, unter denen zuerst das ENGLERsche, dann das vorzugsweise in Rußland benutzte LAMANSKY-NOBELsche, das für England als Normalapparat geltende REDWOODsche, das in Nordamerika in Gebrauch stehende SAYBOLTsche genannt seien, soll hier nur das erstgenannte kurz beschrieben werden, da es die größte Aussicht hat, als internationaler Einheitsapparat eingeführt zu werden.

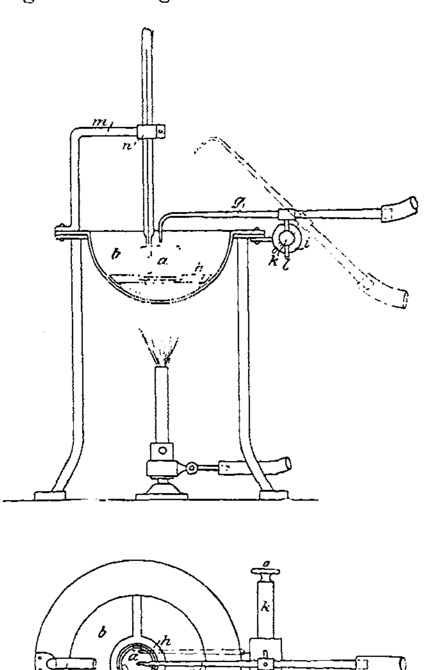


Abb. 320. Apparat zur Bestimmung des Flammpunktes von Eisenbahnwagenölen.

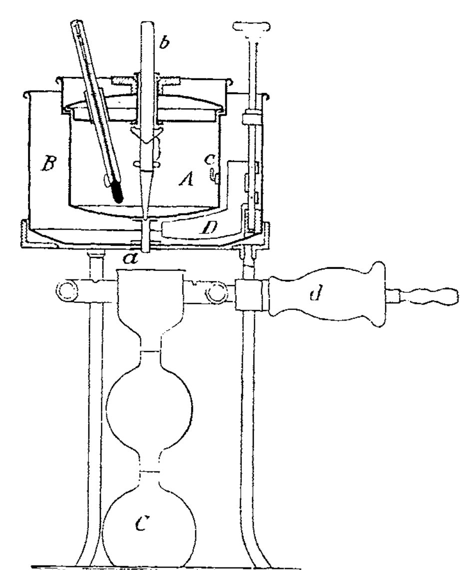


Abb. 321. ENGLER-Apparat zur Bestimmung der Zähigkeit.

Den ENGLERschen Apparat veranschaulicht Abb. 321. Das innen stark vergoldete Ausflußgefäß *A* wird bis zu 4 Markenspitzen mit dem zu prüfenden Öl gefüllt. Das aus Platin bestehende Ausflußröhrchen *a* wird vor der Füllung mit dem hölzernen, durch den Gefäßdeckel geführten Stift *b* verschlossen. *B* ist ein nach Bedarf mit Wasser oder hochsiedendem Mineralöl zu füllendes Erwärmungsbad, das zur Regulierung der Temperatur des zu prüfenden Öles dient. An einem der Füße des Dreifußes *D* ist der zur Erwärmung dienende Kranzbrenner *d* verschiebbar angebracht. Der Meßkolben *C*, der eine 200- und eine 240-cm^3-Marke aufweist – man benutzt auch Meßkolben mit 100- und 50-cm^3-Marken – dient zum Auffangen des ausfließenden Öles. Als Zähigkeitsgrad (Viscosität) $\mathfrak{Z}$ wird der Quotient aus Ausflußzeit *O* von 200 cm^3 Öl bei der Versuchstemperatur *t* und der Ausflußzeit *w* von 200 cm^3 Wasser bei 20⁰ bezeichnet: $\mathfrak{Z} = \frac{O_t}{w_{20^0}}$. Die für die amtliche Eichung des Apparats vorgeschriebenen Abmessungen und Fehlergrenzen sind folgende:

Weite des Ausflußröhrchens oben 2,90, unten 2,80 *mm*, Fehlergrenze ± 0,02 *mm*;
Länge des Ausflußröhrchens 20 *mm*, Fehlergrenze ± 0,01 *mm*;
Höhe der Markenspitzen über der oberen Ausflußöffnung 32 *mm*, Fehlergrenze ± 0,3 *mm*
Weite des Gefäßes 106 *mm*, Fehlergrenze ± 1 *mm*;
Höhe des zylindrischen Teiles des Gefäßes unterhalb der Markenspitzen 25 *mm*, Fehlergrenze ± 1 *mm*;

Inhalt bis zu den Markenspitzen 240 cm^3, Fehlergrenze 4 cm^3;

Höhe des unten aus dem äußeren Gefäß hervorragenden Teiles des Ausflußröhrchens 3 *mm*, Fehlergrenze ± 0,3 *mm*;

Breite des unten aus dem äußeren Gefäß hervorragenden Teiles des Ausflußröhrchens 4,5 *mm*, Fehlergrenze ± 0,5 *mm*.

Zur Kontrolle der Höhe der Markenspitzen über der oberen Ausflußöffnung mißt man die Differenz zwischen dem Volumen des Wassers bei Einfüllung bis zu den Markenspitzen *c* und demjenigen, das bei Einfüllung bis zur 52 *mm* über dem unteren Röhrchenende befindlichen Spitze des metallenen Normalstiftes *a* (Abb. 322) ermittelt wird. Bei vorschriftsmäßig gebauten Apparaten beträgt die Ausflußzeit für 200 cm^3 Wasser von 20° 50 – 52″. Bezüglich der Eichung und Behandlung der Apparatur sind Bestimmungen vereinbart worden. Für die Bestimmung der Ausflußzeit der Öle gelten folgende Vorschriften: Bei höheren Wärmegraden (50, 100, 150°) ist in Rücksicht auf die Ausdehnung des Öles genaue Niveaueinstellung erst vorzunehmen, wenn das Öl annähernd die Versuchstemperatur erreicht hat. Die zu prüfenden Öle müssen zuvor durch ein Sieb von 0,3 *mm* Maschenweite filtriert werden. Um die Wärmeregulierung zu erreichen, hat L. UBBELOHDE die nicht beheizte Wandung des äußeren Behälters durch Bekleidung mit einer Wärmeschutzmasse geschützt und eine Rührvorrichtung angebracht. Die Innehaltung der für zahlreiche dicke Ölsorten gebräuchlichen Versuchstemperatur von 100° läßt sich am bequemsten erzielen, wenn man auf das Wasserbad ein mit capillarer Mündung versehenes Steigrohr aufsetzt. Müssen oberhalb 100° liegende Temperaturen gewählt werden, so arbeitet man mit einem hartgelöteten Apparat und wählt als Badflüssigkeit ein hochsiedendes Mineralöl oder Anilin (*Kp* 180°), Nitrobenzol (*Kp* 200°), Naphthalin (*Kp* 218°).

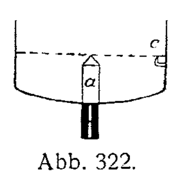


Abb. 322.

Als noch zulässige ständige Differenz zwischen Badtemperatur und Öltemperatur gilt nach HOLDE bei 20° = 0,15°, bei 30° = 0,20°, bei 40° = 0,40°, bei 50° = 0,60°, bei 100 – 200° = 2 – 5°. Größere Differenzen darf man nur dann unberücksichtigt lassen, wenn sie schnell beseitigt werden. Bei höheren Versuchstemperaturen ist die durch Abkühlung des abgelaufenen Öles verursachte Verminderung des Volumens zu berücksichtigen; die Ausdehnung von 240 cm^3 Öl beträgt für je 10° Erwärmung 1,7 cm^3. Man bringt alsdann eine Korrektur an, die auf je 5′ Ausflußzeit für 1 cm^3 Auffüllungsfehler ± 1″ beträgt. Wenn, was mit vorschriftsmäßigen Apparaten bei einiger Übung zu erreichen ist, der durch völliges Auslaufenlassen des Öles und schätzungsweise Berücksichtigung der im Apparat haftengebliebenen Ölmenge festzustellende Einfüllungsfehler nicht mehr als ± 2 cm^3 beträgt, kann die Zeitkorrektion fortfallen. Bei den unterhalb 50° ausgeführten Versuchen soll die Abweichung der Einzelbestimmungen vom Mittel höchstens ± 0,5 %, bei 50 – 100° für dünnflüssigere Öle höchstens ± 1 %, für dickflüssigere ± 2 %, für Zylinderöle höchstens ± 4 % betragen. Stehen nur kleine Ölmengen zur Verfügung, so füllt man nur 50 cm^3 Öl ein und läßt 25 oder 40 cm^3 ablaufen unter Benutzung von Umrechnungskoeffizienten zur Ermittlung der den Normalmengen (250 und 200 cm^3) entsprechenden Werte.

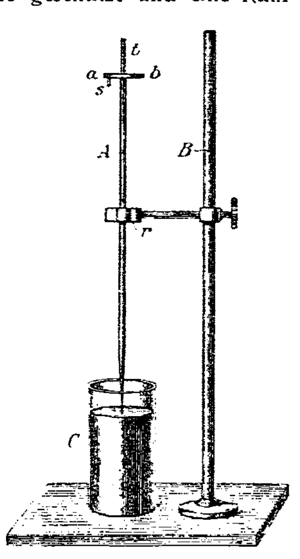


Abb. 323. KISSLINGS Konsistenzmesser.

Für die Berechnung der spezifischen Zähigkeit aus der ENGLER-Zahl hat L. UBBELOHDE (*Chem.-Ztg.* **1907**, 38) eine Überführungsformel angegeben: $\mathfrak{Z}_o = s\left(4{,}072\,E - \frac{3{,}513}{E}\right)$, in der bedeutet $\mathfrak{Z}_o$ = spezifische Zähigkeit, bezogen auf Wasser von 0° = 1, s = *spez. Gew.* des Öles bei der Versuchswärme, E = ENGLER-Zahl, d. h. relative Auslaufszeit aus dem ENGLER-Viscosimeter, bezogen auf die Auslaufzeit des Wassers von 20° = 1. Der Ausdruck $\left(4{,}072\,E - \frac{3{,}513}{E}\right)$ wird als Zähigkeitsfaktor (Z_o) bezeichnet, $\mathfrak{Z}_o = Z_o$, wenn $s = 1$. Mit Hilfe der UBBELOHDEschen Tabellen zum ENGLERschen Viscosimeter läßt sich die spezifische Zähigkeit für jeden Einzelfall leicht berechnen. Zur Schlüpfrigkeitsbestimmung dient der Adhäsionsmesser von WEGNER-DALLWITZ (vgl. *Petroleum* **17**, 849, 885).

b) Die Bestimmung der Konsistenz. Für die Prüfung der Starrschmiermittel hat R. KISSLING folgenden Apparat konstruiert: In das Gefäß *C* (Abb. 323) wird das zu prüfende Schmiermittel (Mineralmaschinenfett und ähnliche Präparate) behutsam eingefüllt. Die Füllhöhe soll 125 *mm*, die Temperatur 20° betragen. Man läßt nun einen zugespitzten Aluminiumstab *A*, der oben mit einer kreisförmigen, unterwärts den kleinen Aufschlagstift *s* tragenden Messingplatte *a b* versehen ist, in das Schmierfett einsinken. Für lotrechte Führung des Stabes sorgt der am Stativ *B* befestigte Hornring *r*. Auf der Messingplatte befindet sich der Stift *t* zum Halten der vier mit zentraler Bohrung versehenen Beschwerungsgewichte 25, 50, 100 und 200 *g*. Der Aluminiumstab ist 300 *mm* lang, 9 *mm* dick und genau 50 *g* schwer; der sich bis zur Spitze verjüngende Teil hat eine Länge von 55 *mm*. Der Aufschlagstift ist 10 *mm*, der Haltstift für die Gewichte 40 *mm* lang. Die Fallhöhe des Stabes, d. h. also die Höhe des unteren Endes des Aufschlagstiftes *s* über der oberen Fläche der metallenen Fassung des Hornringes, soll beim Aufsetzen der Spitze des Aluminiumstabes auf die Oberfläche des Schmierfettes genau 100 *mm* betragen. Man verfährt bei der Anstellung des Versuches in der Weise, daß man die Messingplatte *a b* mit Daumen und Zeigefinger der einen Hand umspannt und die Spitze des hochgezogenen Aluminiumstabes auf die Oberfläche des Schmierfettes in lotrechter Stellung aufsetzt, während die andere Hand den Druckknopf des Chronographen berührt. Hierauf läßt man den je nach der Konsistenz des Schmierfettes mehr oder minder beschwerten Stab fallen und setzt gleichzeitig den

Chronographen in Gang. Die Einsinkungszeit soll nicht unter 20 und nicht über 100 Sekunden betragen. Bei der Einfüllung des Schmierfettes in das Prüfungsgefäß ist zu beachten, daß die Bildung von Hohlräumen durch allmähliches Einfüllen und andauerndes sanftes Aufklopfen verhütet werden muß.

8. Die Ermittlung der Zusammensetzung durch fraktionierte Destillation. Von den zahlreichen für diesen Zweck konstruierten Fraktionierungsapparaten, unter denen hier wenigstens der amtliche Apparat für zolltechnische Prüfung (KISSLING, Laboratoriumsbuch der Erdölindustrie 2. Aufl. 1923, S. 25) und der von R. KISSLING konstruierte Apparat zur Fraktionierung von Erd- und Leuchtölen kurz erwähnt seien, hat der von ENGLER in Vorschlag gebrachte gläserne Fraktionierungskolben (Bd. **II**, 646; Abb. 258) die größte Verbreitung gefunden. Die Fraktionierung der Benzine wird vorwiegend nach einer von R. KISSLING in Vorschlag gebrachten Methode vorgenommen.

Ein Benzin, dessen Zusammensetzung z. B. durch folgende Daten charakterisiert wird (untere Siedegrenze 83°):

Es destillieren bis	90°	100°	110°	120°	127°
	34	78	92	95	96 *Vol.-%*,

während der Rückstand bei Zimmertemperatur in 6h völlig verdunstet, genügt den an ein Extraktionsbenzin zu stellenden Anforderungen.

9. Die Bestimmung der Leuchtkraft. Hierüber ist in dem die Beleuchtung und Lichtmessung behandelnden Artikel (Bd. **II**, 162) das Wesentliche mitgeteilt. Im besonderen mag darauf hingewiesen werden, daß man bei der Bestimmung der Leuchtkraft von Petroleumlampen der gebräuchlichen Konstruktionen an die Genauigkeit keine großen Ansprüche stellen darf, da die Petroleumlampe selbst ein recht unzuverlässiger Apparat ist. Geringe Verschiedenheiten in der Beschaffenheit des Dochtes, der Weite der Dochthülse, der Stärke und Verteilung des angesogenen Luftstroms können die Leuchtkraft derartig beeinflussen, daß die bei Prüfung der nämlichen Leuchtölsorte auf verschiedenen Lampen gleicher Konstruktion erhaltenen photometrischen Daten um mehrere Einheiten der Lichtstärke schwanken. Die bei vergleichenden Versuchen erhaltenen photometrischen Zahlenwerte weichen häufig mehr voneinander ab, wenn man das nämliche Leuchtöl auf mehreren Lampen gleicher Konstruktion prüft, als wenn man verschiedene Leuchtölproben gleicher Herkunft unter Benutzung der nämlichen Lampe untersucht. Man muß also bei vergleichenden photometrischen Versuchen stets die nämliche Lampe benutzen und den Docht mit Hilfe einer für diesen Zweck zurückgestellten Leuchtölsorte gleichsam eichen, d. h. bezüglich seiner Gleichmäßigkeit prüfen.

10. Die Ermittlung des Gehalts an Zusatz- und Fremdstoffen. *a)* Die Zusatzstoffe. *α*) Die zur Erhöhung des Gebrauchswertes zugesetzten Stoffe. Hierher gehören zunächst die verseifbaren Fettstoffe, die qualitativ durch Erhitzen der Ölprobe mit etwas Natriumhydroxyd nachgewiesen werden; je nach dem Gehalt an Fettstoffen zeigt sich entweder Seifenschaum, oder es findet Gelatinierung statt. Ein Gehalt an Harzstoffen oder Naphthensäuren kann übrigens einen solchen an Fettstoffen vortäuschen. Zur quantitativen Bestimmung des Gehalts an Fettstoffen dient die Ermittlung der Verseifungszahl oder (indirekt) des Unverseifbaren nach SPITZ und HÖNIG; natürlich ist auch hier auf einen etwaigen Gehalt an Harzstoffen zu prüfen. Zur Bestimmung der freien Säuren schüttelt man ein Gemisch von 80 cm^3 neutralisierten 90%igen Alkohols mit 20% des Öles 5' lang in einem Scheidetrichter, filtriert nach erfolgter Trennung einen möglichst großen Anteil des Alkohols ab und titriert unter Zusatz von Phenolphthalein oder bei dunkler Lösung von Alkaliblau 6 B (*I. G.*) mit alkoholischer Kalilösung unter Fernhaltung der Kohlensäure der Luft. Der Gehalt an verseiften Fettstoffen (Seifen) läßt sich nach Zersetzung der Seife durch Salzsäure nach SPITZ' und HÖNIGS Verfahren ermitteln. Von anderen Zusatzstoffen seien erwähnt Graphit, Kautschuk, Entscheinungsmittel, Farben, Parfümierungsstoffe.

β) Die als Verfälschungsmittel zu betrachtenden Zusatzstoffe. Als solche kommen in erster Linie Harzöle und die Destillate aus Steinkohlen-, Braunkohlen- und Buchenholzteer in Frage.

b) Verunreinigende Stoffe. *α*) Die zum Erdöl selbst oder zu seiner Behandlung in genetischer Beziehung stehenden Stoffe. Hier sind in erster Linie diejenigen zu nennen, deren Beseitigung der Zweck der Raffination ist, oder die infolge der Raffination in das Raffinat gelangen, also – abgesehen vom Wasser – gelöste Erdölseifen (Naphthenate u. s. w.), Natriumsulfat, organische Schwefelverbindungen, verharztes Öl u. s. w. Zur Bestimmung des Raffinationsgrades ist eine ganze Reihe von Verfahren in Vorschlag gebracht worden. Sie bezwecken den Nachweis von Naphthensäuren, der Raffinationsreagenzien und ungesättigten Verbindungen (Bräunung beim Schütteln mit Schwefelsäure). Die Bestimmung des Schwefelgehalts erfolgt meistens nach der von ENGLER bzw. von KISSLING ausgearbeiteten Verbrennungsmethode. An Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an verharztem (oxydiertem und polymerisiertem) Öl (Asphalt) ist ebenfalls kein Mangel. Endlich sind noch die von KISSLING geschaffenen Methoden zur Bestimmung des Gehalts an teerartigen und asphaltbildenden Anteilen zu erwähnen.

β) Fremdstoffe. Abgesehen von Wasser, Bohrschlamm und Sand sind hier die sehr häufig zu unliebsamen Weiterungen Veranlassung gebenden Textilfasern (Putzwolle u. dgl.) sowie der Barrelschmutz (Holzteilchen, Farbstoffbrocken), zu deren Abscheidung Filtration durch ein dichtes (1/3 *mm*) Drahtnetzmaschensieb dient, in Betracht zu ziehen. Ein Gehalt an Sand ist in der Schmierungspraxis natürlich auch sehr gefürchtet. Zu den häufiger vorkommenden Fremdstoffen gehört auch der aus verleimten Fässern stammende Leim, den man durch Ausschütteln der Ölprobe mit heißem Wasser, Verdampfen der wässerigen Lösung und Erhitzen des Rückstandes auf einem Platinblech (Geruchsprobe) oder durch Mischen der Lösung mit *konz.* Gerbsäurelösung (weißlicher Niederschlag) nachweist.

B. Der zur Wertbestimmung des Erdöls und der Erdölprodukte innezuhaltende Untersuchungsgang.

1. Untersuchung des Erdöls. Man bestimmt den Gehalt an Fremdstoffen (Wasser, Bohrschmand u. s. w.), wobei es von wesentlicher Bedeutung und sehr schwierig ist, eine Durchschnittsprobe zu erhalten, an Asphalt und Paraffin. Ferner ermittelt man die Zusammensetzung durch fraktionierte Destillation, das *spez. Gew.*, die Erwärmungszahl, die einen Schluß auf den Gehalt des Erdöls an mit Schwefelsäure energisch reagierenden Kohlenwasserstoffen zu ziehen ermöglicht, ev. auch die Verdampfungswärme nach SYNIEWSKI. Was die eigentliche Wertbestimmung des Erdöls betrifft, so läßt sich die Frage, in welcher Weise sich eine Erdölsorte am vorteilhaftesten verarbeiten läßt, auf Grund der im Laboratorium erhältlichen analytischen Ergebnisse in den meisten Fällen nicht beantworten; man bedarf dazu einer kleinen Versuchsfabrik, in der man das Erdöl unter Anwendung der im Großbetrieb zur Verfügung stehenden Hilfsmittel und Verfahren destillieren, raffinieren und entparaffinieren kann.

2. Untersuchung des Rohbenzins. Man ermittelt die Zusammensetzung durch fraktionierte Destillation, das *spez. Gew.* und die Erwärmungszahl; es finden sich nämlich Rohbenzinsorten im Handel, die „Zersetzungsbenzin" enthalten. Während bei den von KISSLING nach seiner Methode untersuchten unvermischten Rohbenzinen verschiedener Herkunft die Erwärmungszahl innerhalb der Grenzen 11,2 und 11,4 schwankte, zeigte ein Zersetzungsbenzin (Crackingnaphtha) eine solche von über 50. Die Prüfung auf Verfälschungsstoffe, wie aromatische Kohlenwasserstoffe, Terpentin- und Kienöl (durch die Brom- und Jodzahl nachzuweisen), Tetrachlorkohlenstoff u. s. w., scheint von untergeordneter Bedeutung zu sein.

3. Untersuchung der Benzinfabrikate. Man bestimmt das *spez. Gew.*, den Geruch (durch Vergleichsprüfung), ev. auch die Farbe (diese Fabrikate sollen farblos sein), ermittelt ferner die Zusammensetzung durch fraktionierte Destillation, die übrigens nur bei bestimmten Benzinfabrikaten (Extraktions- und Motorenbenzin) eine wichtige Rolle spielt, und den Gehalt an „Fettstoffen". Der Flammpunkt der „Testbenzine" wird gemäß den für Leuchtöle gegebenen amtlichen Vorschriften bestimmt. Die niedriger siedenden Benzinsorten, deren Flammpunkt erheblich unter 0° liegt, prüft man auf Entflammbarkeit und Explosivität nach den von HOLDE bekanntgegebenen Vorschriften. Da sich die aus Rohbenzinsorten verschiedener Herkunft hergestellten Benzinfabrikate hinsichtlich ihres Lösungsvermögens und ihres Luftbedarfs beim Verbrennen sehr verschieden verhalten können, so sind ev. auch diese Eigenschaften in den Bereich der Prüfung zu ziehen. Die Bestimmung der Verbrennungswärme wird selten verlangt. Gewisse als „Terpentinsurrogat" bezeichnete Benzinfabrikate enthalten häufig Terpentin- oder Kienöl. Die fraktionierte Destillation in Verbindung mit der Bestimmung des *spez. Gew.*, der Brom- oder Jodzahl und des Drehungsvermögens geben die zur Ermittlung eines solchen Zusatzes dienenden Anhaltspunkte. Zum Nachweis von Benzol in Benzinfabrikaten dient die DIETERICHsche Dracorubinprobe (Prüfung mit Dracorubinpapier). Das Reinharz (Dracorubin) des Drachenblutes ist in Benzin völlig unlöslich, in Benzol dagegen mit roter Farbe leicht löslich. Neuerdings wird Indanthrenblau als Reagens empfohlen.

4. Untersuchung der Leuchtöle. Man bestimmt das *spez. Gew.*, den Flammpunkt, die Temperatur, bei der sich Paraffin auszuscheiden beginnt, die Farbe mittels des STAMMER-SCHMIDT und HÄNSCHschen oder des WILSON-LUDOLPHschen Colorimeters, die Zusammensetzung durch fraktionierte Destillation, deren Ergebnisse aber zu Vergleichen nur für die nämliche Leuchtölsorte verwertet werden können; gewöhnliches pennsylvanisches Leuchtöl, Salonöl, Kaiseröl, russisches, galizisches, rumänisches Leuchtöl, jede dieser Sorten kann hinsichtlich der in den Siedegrenzen und Siedekurven zum Ausdruck kommenden Zusammensetzung nicht ohne Einschränkung mit einer der anderen in Vergleich gestellt werden. Man bestimmt ferner den Raffinationsgrad, den Gesamtgehalt an Schwefel, den Gehalt an Ätherschwefelsäuren durch Erhitzen mit Anilin, den Gehalt an Carbüren durch ¼stündiges Schütteln mit dem gleichen Volumen Schwefelsäuremonohydrat in einem mit angeschmolzener Bürette versehenen Rundkölbchen; nach 30′ wird mit Schwefelsäure aufgefüllt und das Volumen der in die Bürette gedrängten, gesättigten Kohlenwasserstoffe (Alkane und Naphthene u. s. w.) abgelesen. Die Viscosität bestimmt man mittels eines von UBBELOHDE konstruierten Petroleumviscosimeters. Die Capillarität, das Verhalten in Capillarröhrchen, läßt sich mittels Fließpapiers bestimmen. Für die photometrische Untersuchung der Leuchtöle (Bestimmung der Leuchtkraft) hat der Ausschuß IX des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik eine Reihe von Grundsätzen aufgestellt.

5. Untersuchung der Mittelöle. Bestimmt wird das *spez. Gew.*, ev. die Viscosität, der Flammpunkt, die Zusammensetzung durch Fraktionierung, der Erstarrungspunkt, der Gehalt an phenolartigen Stoffen durch Schütteln mit gleichen Raumteilen Alkalilauge von 6° *Bé.*, der Schwefelgehalt. Vor allem ist aber die Ermittlung des Vergasungswertes von Wichtigkeit; auch hierüber hat der genannte Ausschuß Grundsätze aufgestellt. Mittelöle, die zu Heiz- und Treibzwecken dienen sollen, sind mittels der Calorimeterbombe von BERTHELOT-MAHLER-KROECKER auf ihren calorimetrischen Wert zu prüfen. Für die zur Carburierung von Wassergas dienenden Mittelöle sind einstweilen Wertbestimmungsmethoden nicht ausgearbeitet; es ist das auch wohl kaum erforderlich. An Gasöl stellt die preußische Staatsbahnbehörde folgende Anforderungen: *Spez. Gew.* (20°) bis 0,882, klar, satzfrei; 100 *kg* sollen bei 10 m^3 stündlicher Gaserzeugung mindestens 54 m^3 Gas geben, das bei 35 *l* stündlichem Verbrauch eine Lichtstärke von 11 Vereinsnormalkerzen hat; es sollen nur geringe Rückstände beim Vergasen bleiben; der Kreosotgehalt soll nicht mehr als 2% betragen. Putzöl zum Reinigen lackierter und blanker Maschinenteile soll ein *spez. Gew.* von 0,800 – 0,850 (20°) besitzen, klar, hell, schwach riechend, säure-, harz-, fett- und wasserfrei sein; es darf die Lackierung nicht angreifen.

6. Untersuchung der Schmieröle.

a) Die flüssigen Maschinenöle und die Zylinderöle.

α) Physikalische Prüfungen. Man bestimmt die äußere Beschaffenheit, u. zw. die Farbe mittels des LUDOLPHschen Colorimeters in Röhren von 400 oder von 100 *mm* Länge, oder mit Hilfe einer passend zusammengestellten Farbenskala, wenn die Öle in einer Schicht von 100 *mm* völlig undurchsichtig sind. Die hellen Öle untersucht man fast nur im durchfallenden Licht, die hellen Zylinderöle und die ihnen ähnlich gefärbten Lagerschmieröle im durchfallenden und auffallenden Licht, die dunklen Öle nur im auffallenden Licht. Ferner prüft man die Fluorescenz; pennsylvanische Öle zeigen grünen, russische bläulichen Schimmer; bringt man einen Tropfen Öl auf schwarzes Glanzpapier, so erscheint es grün oder blau, wenn es fluoresciert, fast schwarz, wenn es „entscheint" ist. Man prüft nach, ob die Öle, in dünner Schicht auf einer Glasplatte ausgebreitet, durchsichtig sind, oder leicht schmelzbare Anteile (Protoparaffin, Asphaltpech) enthalten, ferner, ob sie bei 15° salbenartig oder flüssig sind. Bezüglich der Geruchsprüfung ist zu bemerken, daß sich dabei Zusatzstoffe, wie fette Öle, Harz- und Steinkohlenteeröle, Parfümstoffe sowie verunreinigende Stoffe, z. B. Leim, zu erkennen geben. Ferner bestimmt man das *spez. Gew.*, die Viscosität, das Verhalten bei Temperaturveränderungen (Erstarrungspunkt, Kältepunkt, Schmelzpunkt), den Flammpunkt, die Verdampfbarkeit nach HOLDE ev., besonders für zolltechnische Zwecke, die Zusammensetzung durch Fraktionierung mittels des amtlichen Apparats, endlich die Drehung der Polarisationsebene und den Brechungskoeffizienten. Die Ermittlung der Schmierfähigkeit mit Hilfe einer der zahlreichen „Ölprobiermaschinen" hat bei den Praktikern bis jetzt noch wenig Anklang gefunden, da die bei dieser Prüfung gewonnenen Anhaltspunkte sich für die Beurteilung der Verwendungsfähigkeit der Schmieröle im Betriebe nach den bisherigen Erfahrungen nicht verwerten lassen. Am besten scheint sich noch immer die „MARTENS-Maschine" bewährt zu haben.

β) Chemische Prüfungen. Man bestimmt den Gehalt an Wasser, an Säuren, Alkalien und Salzen, an Asphalt und Koks sowie an Asphalt und Koks bildenden Anteilen (Verharzungs- und Verkokungsvermögen), an werterhöhenden und wertvermindernden Zusatzstoffen und Fremdstoffen, endlich das Verhalten in Berührung mit Metallen. Auch die Veränderungen, die die Schmieröle im Betriebe erfahren, die Beschaffenheit wiedergewonnener Schmieröle, die in den Schieberkästen und Zylindern der Dampfmaschinen, in Kompressionszylindern, in Dampfturbinenschmierkästen u. s. w. sich bildenden asphalt- und koksartigen Absatzstoffe (Rückstände) sind häufig Gegenstand der Untersuchung.

b) Die Starrschmiermittel (Mineralmaschinenfette, konsistente Maschinenöle). Die Untersuchung und Prüfung der Starrschmiermittel und der sog. Compoundfette, als da sind Tovotefett, Stauferfett, Seilschmiere, Kettenschmiere, Walzenfette, Kammradschmiere, Riemenfett, Adhäsionsfett, Stopfbüchsenpackungsfett, Vaselinbrikett u. s. w., die sich aus Rübölkalkseife, Rübölnatronseife, Talg, Wachs, Wollfett, Stearinpech, Erdölpech, Harz, Teer, Paraffin, Tran, Graphit, Talk u. s. w. und Mineralöl zusammensetzen, bietet häufig große Schwierigkeit. Man pflegt zu bestimmen die Konsistenz nach KISSLING, den Tropfpunkt nach UBBELOHDE, die Zusammensetzung, den Gehalt an anorganischen Bestandteilen durch Veraschung, den Gehalt an Wasser sowie an unverseiften und an unverseifbaren Bestandteilen. In billigeren Starrschmierfetten sind nicht selten als Beschwerungsmittel („Füllstoffe") Gips, Schwerspat, Stärkemehl, Ruß u. a. m. enthalten.

c) Andere, den Schmierölen nahestehende Mineralöle und mineralölhaltige Mischungen. α) Transformatorenöle. Das als Isolierungsmittel für Transformatoren des elektrischen Hochspannungsstroms benutzte Mineralöl muß völlig neutral sein und darf Wasser sowie Mineralsalze nicht einmal in Spuren enthalten. Auch sollen keine niedrigsiedenden Anteile vorhanden sein, der Flammpunkt (Bestimmung im offenen Tiegel) soll über 160°, der Erstarrungspunkt unter – 10° liegen. Die Bestimmung der Verharzungszahl nach KISSLING liefert ein Urteil über die Widerstandsfähigkeit gegen oxydierende und polymerisierende Einflüsse. Das Isolationsvermögen bestimmt man durch Messung der zum Durchschlagen einer Ölschicht von bestimmter Dicke erforderlichen Spannung.

β) „Wasserlösliche" und emulgierbare Öle. Man stellt diese Öle durch Auflösen von Ammonium-, Kali- oder Natronseifen der Ölsäuren, Fettschwefelsäuren, Harzsäuren, Naphthensäuren in Mineralöl, häufig unter Zusatz von Alkohol her. Man bestimmt die Haltbarkeit der aus ihnen durch Wasserzusatz hergestellten Emulsion – wirklich wasserlöslich sind diese Öle nicht –, ferner die Farbe, ev. auch den Flammpunkt und die Zusammensetzung.

γ) Vaselin. Man unterscheidet einerseits natürliches und künstliches Vaselin – vielfach sagt man auch „die Vaseline" –, andererseits pharmazeutisches und technisches Vaselin. Das pharmazeutische Vaselin darf natürliches oder künstliches sein, das technische ist stets künstliches, also eine Mischung von hellem Mineralöl mit Ceresin. Man bestimmt in erster Linie die Farbe, den Schmelzpunkt (Fließpunkt) und prüft auf Anwesenheit von Säure und wertvermindernden Zusätzen (Fremdstoffen).

7. Untersuchung des Paraffins. Man bestimmt den Erstarrungspunkt, die Farbe des geschmolzenen Paraffins in (400 *mm*) dicker Schicht, also z. B. im langen Rohr des WILSON-LUDOLPHschen Colorimeters oder in besonderen, mit einer zweckentsprechend hergestellten Farbenskala zu vergleichenden Schauflaschen von 400 – 500 *mm* Länge. Man sucht ferner ein Urteil über die Lichtbeständigkeit (die Vergilbungsfähigkeit) zu gewinnen, indem man – sei es mit Hilfe des Colorimeters, sei es in einfachster Weise durch Besichtigung der Paraffintafeln bei auffallendem Licht und Vergleichung mit den eine Skala bildenden Normaltafeln (Typen) – die Farbenveränderung bestimmt, welche die zu prüfende Paraffintafel unter dem Einfluß des zerstreuten Tageslichts erfahren hat. Ferner prüft man das äußere Ansehen; milchiges, opakes, blasiges, grobkrystallinisches Paraffin ist unbeliebt. Als wichtiges Kriterium gilt auch der Geruch der frischen Bruchfläche. Zur zolltechnischen Unterscheidung von Paraffin und Ceresin wird der Tropfpunkt bestimmt; für die Kerzenindustrie ist die Biegeprobe (die Bestimmung der Erweichungsfähigkeit bei längerer Einwirkung mäßig

erhöhter Temperatur) von großer Bedeutung. Bei Untersuchung von Rohparaffin, Paraffinschuppen, Paraffinmassen muß der Gehalt an Reinparaffin bestimmt und auf Anwesenheit von Wasser, Harz- und anderen Zusatz- und Fremdstoffen geprüft werden.

8. Andere Erdölprodukte. *a)* Teer- und pechartige Produkte (Petroleumteer, -pech, -asphalt). Hier kommen *spez. Gew.* Zähigkeit, Schmelzpunkt (nach KRAEMERS und SARNOWS Methode), Duktilität (Streckbarkeit), Härte und Paraffingehalt in Frage. Der Nachweis artfremder Teere, Peche und Asphalte im Erdölpech ist sehr schwierig.

b) Abfälle der Erdölverarbeitung. Man unterscheidet die Destillations- und die Raffinationsabfälle. Als Destillationsabfälle sind zu nennen außer den Gasen die sog. Picenfraktion (Brandharz) und Koks, der auf Aschegehalt und Leitfähigkeit geprüft wird. Innerhalb der Gruppe der Raffinationsabfälle sind getrennt zu behandeln die Abfallsäuren, die Säureharze und Säurekoks, neutrale pechartige Massen, Abfallaugen, Seifenöle u. s. w. Dieses unwegsame Gebiet ist noch wenig durchforscht.

Statistik. Weltproduktion. Die Zahlen für die Jahre 1923–1928 gehen aus der folgenden Tabelle hervor:

Erdölproduktion in den Jahren 1923 bis inklusive 1928 in 1000 *t*.

Staat	1923	1924	1925	1926	1927	1928	%
Ver. Staaten	97 654	94 302	104 622	102 783	120 773	128 857	68,2
Rußland	5 400	6 000	7 295	8 500	9 570	12 543	6,7
Venezuela	525	1 000	2 884	5 420	9 200	15 143	8,0
Mexico	21 440	20 000	17 626	12 056	8 560	7 164	3,8
Persien	3 361	4 313	4 652	4 700	5 015	6 011	3,2
Rumänien	1 510	1 849	2 317[1]	3 244	3 661	4 371	2,3
Holl. Ostindien	2 048	2 750	3 066	2 905	3 448	4 071	2,2
Kolumbien	56	66	83	864	1 950	2 843	1,5
Peru	752	1 000	1 207	1 500	1 366	1 710	0,9
Argentinien	535	663	846	1 060	1 160	1 300	0,7
Polen	725	758	812	796	742	790	0,4
Japan und Formosa	252	240	280	266	238	257	0,1
Ägypten	153	160	179	172	183	263	0,1
Deutschland	50	60	60	87	93	97	–
Frankreich	71	76	66	75	82	74	–
Ecuador	–	–	–	38	64	156	0,1
Tschechoslowakei	11	13	7[2]	10	15	21	–
Italien	5	5	5	6	7	6	–
Brit.-Indien	1 122	1 100	1 100	1 250	1 172	1 186	0,6
Trinidad	407	541	648	663	714	1 107	0,6
Sarawak	580	625	613	712	712	756	0,4
Canada	23	23	41	45	60	88	–
Andere Länder	2	3	18	10	30	169	0,2[3]
	136 682	135 547	148 427	147 162	168 817	188 983	100,00

In den 70 Jahren der amerikanischen Erdölproduktion sind nahezu 700 000 Brunnen gebohrt worden, und die Investitionen stellen sich heute auf etwa 11 000 Million. $. Aus 286 560 Brunnen betrug im Jahre 1924 die Durchschnittsproduktion 5,7 Faß pro 1 Brunnen, wobei natürlich die Zahlen in weiten Grenzen schwanken. Obenan stand im Jahre 1924 das Long-Beach-Feld in Californien mit einer täglichen Durchschnittsproduktion von 604 Faß, wie überhaupt, was Ergiebigkeit anlangt, Californien an der Spitze marschiert. So hat beispielsweise das im Jahre 1901 eröffnete Midway-Sunset-Feld in Californien bis 1. August 1927 über 604 Million. Faß, das Coalinga-Feld ebenda über 301 Million. Faß Öl gegeben, während der Bradford-Distrikt in Pennsylvanien, der 1875 aufgeschlossen wurde, nur 259 Million. Faß lieferte. Inzwischen sind in West-Texas außerordentlich ergiebige Ölgebiete aufgeschlossen worden.

Nicht immer stand die Produktion der Vereinigten Staaten an erster Stelle; eine Zeitlang war die russische Produktion obenan, wurde aber seit 1901 von der der Vereinigten Staaten überflügelt. Ebenfalls in letzter Zeit, wie aus der Statistik ersichtlich, hat die Erdölerzeugung in Südamerika außerordentlich zugenommen und wird in kürzester Zeit ein wichtiger Faktor in der Produktionsbewegung sein.

Verarbeitung. Die Zahl der Raffinerien in den Vereinigten Staaten betrug am 1. Januar 1914 176, am 1. Januar 1918 276 mit einer täglichen Verarbeitungskapazität von 1 186 155 Faß, am 1. Januar 1920 waren im Bau 99, vollendet 373 Raffinerien, letztere mit 1 530 565 Faß Kapazität. Am 1. Januar 1925 im Bau 6 Raffinerien, vollendet 541 mit 2 827 837, am 1. Januar 1926 im Bau

[1] Die rumänische Statistik gibt 2 313 463 *t* an.

[2] Bezieht sich nur auf die Produktion des Ölgebietes von Egbell ohne Rücksichtnahme auf die Förderung in Göding, welche in einzelnen Monaten des Jahres 1925 2500 *t* überschritten hat.

[3] In die 0,2% Andere Länder sind auch Deutschland, Frankreich, Tschechoslowakei und Italien einbezogen.

2 Raffinerien, vollendet 510 mit 2 852 967, am 1. Januar 1928 existierten 456 Raffinerien mit einer täglichen Kapazität von 3 428 830 Faß, davon in Betrieb 312 Raffinerien mit einer täglichen Kapazität von 3 115 580 Faß. Raffinerien mit Crackeinrichtungen gab es 148 mit 1 327 584 täglicher Crackkapazität. Die Gesamtrohölverarbeitung betrug 1927 in den Vereinigten Staaten in 1000 Faß 779 813 einheimisches Rohöl, daraus wurden erzeugt: 335 670 Faß Gasolin, 56 196 Faß Kerosin, 31 728 Faß Schmieröl, 400 465 Faß Heiz- und Gasöl, außerdem 604 809 000 *lb* Paraffin, 1 414 321 *t* Koks, 3 418 540 *t* Asphalt. Am 1. März 1929 bestanden 458 Raffinerien mit 3 694 550 Faß Tagekapazität und 1 488 100 Faß Crackkapazität in Crackanlagen; hiervon waren 335 Raffinerien mit 3 427 350 Faß in Betrieb.

Von der Gesamtgasolinerzeugung entfallen 1927 59,7% auf Primärbenzin aus Rohöl, 30,6% auf Crackbenzin, 9,7% auf Naturgasolin. Im Jahre 1916 hatte die Benzinausbeute noch 19,8% betragen, 1916 bereits das Doppelte, 39,9%, wogegen die Kerosinausbeute von 14 auf 6,8% gefallen ist; während die Schmierölausbeute um 2,2% fiel (auf 3,8%), ist um nahezu ebensoviel (2,4%) die Gas- und Heizölausbeute gestiegen, auf 47,4%, neben 3,4% Koksasphalt. In den ersten 5 Monaten 1928 haben sich die Zahlen weiter verschoben: Primärbenzin 37,4%, Crackbenzin 49,8%, Naturgasgasolin 12,8%.

Was die tägliche Rohölleistung anlangt, so steht in bezug auf die in Betrieb befindlichen Anlagen Californien mit 43 Anlagen und 811 700 Faß Tageskapazität an erster Stelle, dann folgen Texas mit 55 Anlagen und 624 650 Tageskapazität und Oklahoma mit 41 Anlagen und 255 000 Faß Kapazität. Die nebenstehende Tabelle zeigt die prozentuelle Ausbeute in den hauptsächlichsten Raffinationsprodukten aus Rohöl in der Zeit von 1916 bis 1927.

Prozentuelle Ausbeute in den hauptsächlichsten Raffinationsprodukten aus Rohöl (1916 – 1927).

Jahr	Gasolin	Kerosin	Gas- und Heizöl	Schmieröl
1916 . . .	19,8	14,0	45,0	6,0
1917 . . .	21,5	13,0	49,2	5,7
1918 . . .	26,1	13,3	53,5	6,1
1919 . . .	26,1	15,4	50,2	5,6
1920 . . .	26,8	12,7	48,6	5,7
1921 . . .	27,7	10,4	51,9	4,7
1922 . . .	29,5	11,0	50,9	4,7
1923 . . .	30,9	9,6	49,5	4,5
1924 . . .	33,1	9,3	49,8	4,3
1925 . . .	35,1	8,1	49,3	4,2
1926 . . .	38,5	7,9	46,9	4,1
1927 . . .	39,9	6,8	47,4	3,8

Ebenso imponierend wie die Produktion ist die Leistung der Raffinerien. Den größeren Teil der Raffinerietätigkeit versorgen 20 leitende Gesellschaften, indem sie in 118 Anlagen 77% der gesamten Rohölkapazität und 85% der gesamten Crackkapazität bewältigen, und hiervon wieder sind es 10 Raffinerien mit 79 Anlagen, welche innerhalb dieser 20 Gesellschaften führend sind. Obenan steht die STANDARD OIL CO. OF NEW JERSEY mit 11 Anlagen von 439 000 Faß täglicher Rohöl- und 341 000 Faß täglicher Crackkapazität, dann folgt die STANDARD OIL CO. OF INDIANA mit 11 Anlagen, die TEXAS mit 16, die STANDARD OIL CO. OF CALIFORNIA mit 4, die SHELL CO. mit 7, die STANDARD OIL CO. OF NEW YORK mit 11, die GULF REFINING CO. mit 4 und die SINCLAIR CO. mit 6. Eine Reihe von Raffinerien leistet weit über 100 000 Faß; als einheitliche größte Raffinerie gilt gegenwärtig jene der GULF REFINING in Port Arthur mit 125 000 Faß Tageskapazität. Die STANDARD OIL CO. OF NEW JERSEY in Bayonne, die eigentlich mehrere Raffinerien zusammen umfaßt, hat 180 000 Faß Tageskapazität. 1927 wurden nach dem BURTON-Verfahren 15 800 000 Faß Crackbenzin erzeugt, zusammen seit 1913 212,2 Millionen. Nach dem HOLMES-MANLEY-Verfahren wurden 14 Million. Faß Crackbenzin erzeugt, seit 1920 über 51 Millionen, nach dem Tube-and-tank-Verfahren 1927 19,7 Millionen, seit 1921 40,7 Millionen, nach dem CROSS-Verfahren 1927 rund 16 Millionen, seit 1921 36 Millionen. Nach dem DUBBS-Verfahren sowie jenen der GULF (MC AFEE), von ISOM, JENKINS COAST u. a. verarbeitete man zusammen täglich über 400 000 Faß Beschickung.

In Canada arbeiten 14 Raffinerien, in Mexiko 19, in Holländisch-West-Indien eine große Raffinerie auf Curaçao, in Trinidad 3, in Argentinien 5 große, in Kolumbien 1, in Ecuador 4, in Peru 2 große, in Österreich 3, in Belgien 1, in der Tschechoslowakei 11, in Frankreich 10, in Deutschland etwa 18, in Großbritannien 2 große Raffinerien neben 10 kleineren, von den schottischen Anlagen abgesehen, in Ungarn 6, in Italien 4, in Polen 35 Raffinerien, in Rumänien 34, bezüglich Rußlands sind offizielle Zahlen nicht bekannt, in Jugoslawien 1, in Ägypten 2, in Persien 1, in Indien (Burmah) 4, in Ostindien 11, u. zw. 5 auf Sumatra, 4 auf Java, 2 auf Borneo. Alle diese Raffinerien reichen auch nicht entfernt an die amerikanischen Anlagen heran. Eine große Wichtigkeit in der amerikanischen Raffinerietechnik hat die Asphaltfabrikation, welche sich 1927 auf 3,5 Million. *t* stellte, wovon über 2 Millionen aus ausländischem, vorzugsweise mexikanischem Material stammten.

Transport und Lagerung. 1927 betrug die Länge der Rohrleitungen in den Vereinigten Staaten bereits 90 000 Meilen, im August 1928 war bereits 7000 Meilen Zuwachs, und diese 97 000 Meilen transportieren über 1000 Million. Faß jährlich und haben etwa 950 Million. $ gekostet. Daneben besorgen den Transport, hauptsächlich der Fertigprodukte, 145 000 Zisternenwagen im Werte von 300 Million. $ und 500 Tankschiffe mit 2,5 Million. *t* Fassungsraum im Werte von 570 Million. $, wozu noch Straßentankwagen für 100 Million. $ kommen, so daß das in Transportmitteln investierte Kapital in den Vereinigten Staaten über 2200 Million. $ beträgt. Auch hier stehen, was den Umfang des Besitzes an Leitungsnetz anlangt, einige wenige Gesellschaften obenan. So hat beispielsweise die PRAIRIE PIPELINES 12 042 Meilen Leitungsnetz, die SINCLAIR CO. 6232, die HUMBLE REFINING CO. 5176 u. s. w. Die UNION TANK CAR CO. hat allein 31 761 Zisternenwagen, die TEXAS CO. über 5000, die SINCLAIR CO. über 4000,

die PURE OIL CO. gegen 3000. Von den insgesamt ungefähr 800 Tankschiffen, die Petroleum transportieren (Stand von 1927), entfällt der größte Teil auf unter britischer Flagge fahrende, dann folgen Amerika, Holland, Deutschland. Ebenso gewaltig wie die Transportmittel sind die Lagereinrichtungen; nach der Statistik vom 1. Mai 1926 waren allein auf den Gruben 387 748 eiserne Rohölbehälter, zu denen in den Raffinerien 70 292 für Rohpetroleum und 201 257 für raffinierte Produkte kommen, alle zusammen mit einem Fassungsraum von rund 1 816 000 Faß.

Verbrauch. Es betrug der Verbrauch an Mineralöl pro Kopf der Bevölkerung in den Vereinigten Staaten 724 *kg* jährlich, in England 100, in Frankreich 39, in Deutschland nur 24 *kg* im Jahre 1927.

Angesichts der über 23 Million. Motorwagen in den Vereinigten Staaten ist auch der Benzinverbrauch enorm; er ist pro 1927 mit 537 Gallonen Durchschnittsverbrauch pro Wagen berechnet worden. Es werden dementsprechend 1927 300 Million. Faß Benzin hierfür benötigt. Welche Rolle hierbei die Erzeugung durch Cracken spielt, geht daraus hervor, daß im Jahre 1927 täglich 2 460 000 Faß Rohöl in den Vereinigten Staaten produziert wurden, während, um die im gleichen Jahre verbrauchte Benzinmenge bloß aus Rohöl (auf Basis der 18,2% Benzinausbeute im Jahre 1914) herzustellen, mehr als das Doppelte: 5 153 800 Faß erforderlich gewesen wären.

Nicht uninteressant ist die Aufteilung des Verbrauches von Mineralölprodukten pro Kopf der Bevölkerung im Jahre 1927 auf Benzin, Leuchtöl und Schmieröl.

Ungeheuer ist in Amerika auch der Heizölverbrauch der Eisenbahnen, der z. Z. etwa 69 Million. Faß beträgt (10,86% des gesamten Brennmaterialverbrauchs der Bahnen).

Nach einer Angabe aus dem Januar 1927 betrug das in den Raffinerien investierte Kapital 3000 Million. $, in der Produktion 5000 Million, wozu noch die Ausgaben für Rohrleitungen, Tankwagen, Tankschiffe und Lagerbehälter kommen, so daß sich zusammen 11 170 Million. $ Investition ergeben.

Verbrauch von Rohölprodukten im Jahre 1927 auf den Kopf der Bevölkerung.

Staat	Menschen Millionen	Benzin *kg*	Leuchtöl *kg*	Schmieröl *kg*
Vereinigte Staaten .	120	294	40,2	25,58
England	50	44,2	18,0	8,2
Frankreich	40	35,4	0,54	5,6
Deutschland . . .	62	11,41	2,62	5,35
Rumänien	17	5,14	8,57	2,76
Sowjet-Union . .	150	0,55	6,72	0,42

Was Deutschland anlangt, so steht einer Gesamtrohölerzeugung von 96 883 *t* im Jahre 1927 ein Import an Schmieröl von 374 800 *t*, Schwerbenzin 123 403 *t*, Gasolin 261 550 *t*, Kerosin 164 045 *t*, Rohbenzin 223 830 *t*, Gas- und Heizöl 353 338 *t* gegenüber, wovon der größte Teil aus den Vereinigten Staaten kam. Die Zahl der Kraftfahrzeuge hat sich außerordentlich erhöht, der Gesamtkraftstoffbedarf wird mit 1 200 000 *t* angegeben. In Polen wurden 1927 681 697 *t* Erdöl verarbeitet und daraus 618 415 *t* Produkte erzeugt, hiervon 90 283 *t* Benzin, 203 507 *t* Petroleum, 115 568 *t* Gasöl, 94 030 *t* Schmieröl und 36 790 *t* Paraffin.

Die österreichische Einfuhr an Benzin betrug im Jahre 1927 6388 *t*, an Petroleum 2624 *t*, an Schmieröl 1323 *t*. Der Gesamtwert der eingeführten Mineralölprodukte betrug rund 45 Million. Schilling. In Frankreich wurden 1926 über 800 000 Automobile registriert, die über 2 Milion. *t* an Treibmitteln verbraucht haben.

Insgesamt fanden nach dem Stande vom 1. Januar 1928 allein in den Vereinigten Staaten 1¼ Million. Menschen ihre Beschäftigung in der Mineralölindustrie.

Von Interesse ist ferner ein Hinweis auf die Preisschwankungen des Rohöles. September 1859 notierte 1 Barrel pennsylvanisches Rohöl mit 20 $, Dezember 1863 mit 4 $, stieg vorübergehend im Juli 1864 auf 14 $, um dann, fast ununterbrochen, bis September 1881 auf 1,01 $ zu fallen. Erst im Februar 1918 wurde wieder ein Stand von 4 $ erreicht. Oklahoma-Kansas-Öl, welches 1911 0,47 $ notierte, stieg 1920 auf 3,41 $. Die gegenwärtige große Überproduktion, welche zu Drosselungsmaßnahmen führt, hat natürlich auch große Preisschwankungen im Gefolge.

Sehr groß sind die Ersparnisse an Rohöl, welche in den letzten Jahren, seit etwa 1916 bis inklusive 1927, gemacht worden sind, indem man Verdampfungsverluste herabminderte, Naturgasgasolinerzeugung und Crackbenzinerzeugung aufnahm. WESTCOTT gibt die Ersparnisse mit fast 6000 Million. Faß für die genannte Periode an.

Was die großen, die Erdölindustrie beherrschenden Konzerne anlangt, so entfallen 25,76% der Welterdölerzeugung auf die STANDARD-OIL-Gruppe, 9,94% auf die ROYAL-DUTCH-Gruppe, 3,8% auf die ANGLO-PERSIAN-BURMA-OIL-Gruppe, 15,78% auf die amerikanischen Unabhängigen, 5,8% auf RUSSLAND. Der gesamte Börsenwert der STANDARD-OIL-Gruppe stellte sich 1927 auf 4609 Million. $, jener der ROYAL-DUTCH-SHELL-Gruppe auf 1234 Million. $, der ANGLO-PERSIAN-OIL-Gruppe auf 634 Million. $, der 11 größten amerikanischen Unabhängigen auf 2030 Million. $; hierbei wird der Reingewinn der STANDARD-OIL-Gruppe pro 1926 mit 360 Million., der KONINGL. SHELL mit 68 Million., der 11 Unabhängigen mit 177 und der ANGLO-PERSIAN-BURMA mit 30 Million. $ angegeben. In der Zeit vom 1. Januar 1924 bis 30. Juni 1926 haben sich die führenden amerikanischen Gesellschaften außerordentlich große Ölterrains gesichert.

Literatur: S. AISINMAN, Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie. Ferd. Enke. Stuttgart 1900. — M. ALBRECHT, Paraffin und die Mineralöle. Schweizerbarth, Stuttgart; Die Schmiermittel. Riga 1879. — M. und E. ALBRECHT, Das Erdöl und seine Produkte. 1909. — C. ANGERMANN, Die allgemeine Naphthageologie. 1900. — R. F. BACON und W. A. HAMOR, The american petroleum industry. Hill Publishing Co., London 1916. — H. S. BELL, American petroleum refining.

E. H. Leslie, London. – E. BLUMER, Die Erdöllagerstätten und übrigen Kohlenwasserstoffvorkommen der Erdrinde. Ferd. Enke, Stuttgart. – J. BUDOWSKI, Die Naphthensäuren. Julius Springer, Berlin 1922. – C. BUSLEY, Flüssige Heizstoffe für Schiffskessel. L. Schade, Berlin. – A. CAMPBELL, Petroleum. Chas. Griffin & Co., London 1918. – B. J. CREW, A practical Treatise on Petroleum. Samson Low, London 1887. – R. CROSS, Handbook of petroleum. Kansas City M. – D. T. DAY, Handbook of the petroleum industry. Wiley, New York 1922. – DEPARTMENT OF THE INTERIOR BUREAU OF MINES. Methoden zur Untersuchung von Petroleumprodukten. Technical Paper No. 298, Washington 1922. – E. DONATH, Schmierölunteruchung. Leoben 1879. – ELLIS-MEIGS, Gasoline. Constable, London 1921. – C. ENGLER, Das Erdöl von Baku. Stuttgart 1886; Erdöl und Erdgas. E. C. W. Vogel, Leipzig; Das deutsche Erdöl. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes. 1887; Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls. 1908. – C. ENGLER und H. v. HÖFER, Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb. S. Hirzel, Leipzig 1912. – A. H. GILL, A short handbook of oil analysis. Lippincott, Philadelphia 1922. – GOULISCHAMBAROFF, Naphthafontänen. St. Petersburg; Naphthaheizung. St. Petersburg; Regel über Erdölgewinnung, Aufbewahrung, Transport u. s. w.; Allgemeine Bibliographie der Petroleumindustrie. St. Petersburg. – J. GROSSMANN, Schmiermittel. Wiesbaden. – L. GURWITSCH, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung. 2. Aufl. J. Springer, Berlin 1924. – W. A. HAMOR and F. WARDI-PADGETT, The technical examination of crude petroleum, petroleum products and natural gas. Mc Graw Hill Book Co., New York 1920. – HENRY, Early and later history of Petroleum. – H. v. HÖFER, Die Petroleumindustrie in Nordamerika, Bericht über die Weltausstellung in Philadelphia 1876, Heft VIII; Das Erdöl und seine Verwandten. 4. Aufl., Braunschweig 1922. – D. HOLDE, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette. 6. Aufl., J. Springer, Berlin 1924. – G. H. HURST, Lubricating oils, fats and grasses. London 1926. – JASPER, Vorkommen von Erdöl in Unterelsaß. R. Schultz & Co., Straßburg. – R. KISSLING, Das Erdöl, seine Verarbeitung und Verwendung. 2. Aufl., W. Knapp, Halle a. S. 1922; Laboratoriumsbuch für die Erdölindustrie. 2. Aufl., Halle a. d. S. 1923; Chemische Technologie des Erdöls. 2. Aufl., Braunschweig 1924. – H. KÖHLER, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. Vieweg, Braunschweig 1913. – G. KRÄMER und BÖTTCHER, Die deutschen Erdöle und deren Verarbeitung, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes 1887. – K. KRÜGER, Erdöl, Ölvorkommen, Ölförderung und Ölpolitik. Stuttgart 1924. – B. LACH, Die Ceresinfabrikation. Halle a. d. S. 1911. – A. N. LEET, Petroleumdestillation. New York. Oil, paint, drug-publishing. – J. LEEW, Feuerungen mit flüssigem Brennmaterial. Stuttgart. – LESLIE, Motor fuels Chemical catalog C 1923. – E. R. LILLEY, The oil-industry. London-New York 1925. – LISSENKO, Naphthaindustrie. – J. MARCUSSON, Die natürlichen und künstlichen Asphalte. Wilh. Engelmann, Leipzig 1921. – A. MARTENS, Schmierölunteruchungen. Berlin 1888. – CH. MARWIN, Petroleumindustrie in South-Russia. – J. MENDEL, Die Entwicklung der internationalen Erdölwirtschaft in den letzten Jahren. K. F. Köhler, Leipzig 1922. – E. J. MILLS, Destruktive Destillation. Van Voorst, London, Paternosterrow. – M. MITZAKIES, The oil encyklopedia. Wiley, New York 1922. – M. NAPHTALI, Chemie, Technologie und Analyse der Naphthensäuren. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1927; Leichte Kohlenwasserstofföle. M. Krayn, Berlin 1928. – NÖLDECKE, Petroleum im nordwestlichen Deutschland. Lithographische Anstalt, Celle 1883. – H. OFFERMANN, Das nordwestdeutsche Erdölvorkommen. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1917. – H. PERUTZ, Die Industrie der Mineralöle. Wien 1880. – Petroleum Development 1925, 1926, 1927, American Inst. Mining Engng. – K. PFEIFFER, Über Erdöl, Bitumen, Schiefer und künstliche Schmieröle. S. Hirzel, Leipzig 1922. – T. POSEWITZ, Petroleum und Asphalt in Ungarn. 1907. – M. A. RAKUSIN, Die Polarimetrie der Erdöle. Verlag für Fachliteratur, Berlin 1910; Die Untersuchung des Erdöls und seiner Produkte. Vieweg, Braunschweig 1906. – B. REDWOOD, Petroleum and its products 1926; Petroleum Technologist-Pocket-book. Ch. Griffin & Co., London 1915; Petroleum. London 1926. – J. REDWOOD (SINGER). Mineraloils. London (Mineralöle. Leipzig) 1891. – SCHÄDLER, Technologie der Fette und Öle der Fossilien. Leipzig 1887. – SCHEITHAUER, Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins. Braunschweig 1895. – G. SCHNEIDER, Die Gewinnung von Erdöl mit besonderer Berücksichtigung der bergmännischen Gewinnung. Julius Springer, Berlin 1927. – O. SCHNEIDER, Die kaukasische Naphthaproduktion. Dresden 1887. – R. SCHWARZ, Petroleum-Vademekum. Berlin 1927. – L STEINER, Die Erdölwirtschaft 1919–1924. Berlin 1926. – A. J. STEPANOFF, Grundlagen der Lampentheorie. Übersetzt von S. AISINMAN. Stuttgart 1906. – L. STRIPPELMANN, Die Petroleumindustrie Österreich-Deutschlands. Leipzig 1879. – A. R. TATE, Petroleum und seine Derivate. Übersetzt von H. HIRZEL, London 1864. – J. H. THOMSON und B. REDWOOD, Handbook on petroleum for inspectors under the petroleum acts. 1906. – H. THURSTON, Friction and Lubrication. Trübner & Co., London 1879. – TUMSKY, Technologie der Naphtha. Karzew, Moskau. – A. VEITH, Das Erdöl (Petroleum) und seine Verarbeitung. Braunschweig 1892. – VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE, Richtlinien für den Einkauf und die Prüfung von Schmiermitteln. Düsseldorf. – A. WEIGH and A. MITCHELL, Oils, fats, wachses and their manufactures products. 3. Aufl. London. – JH. WESTCOTT, Oil its conservation. New York 1928. – R. A. WISCHIN, Die Naphthene. Braunschweig 1901. – N. ZIEGLER, Popular oil geology. Chapman & Hall, London 1920.

Zeitschriften: Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze. Stuttgart. – *Erdöl u. Teer*, Zeitschrift für die gesamte Erdöl- und Teerindustrie. Berlin. – Journal du pétrole. Paris. – Journal Instit. Petrol. Technol. London. – Matières grasses. Paris. – Mineral Ind. Petroleum technology, department of the Interior Bureau of Mines. Washington. – Moniteur du pétrole roumain. Bukarest. – Natural Petroleum News. Cleveland (Ohio). – Oil and Gas Journal. Tulsa (Okla). – *Petroleum*, Zeitschrift für die gesamten Interessen der Petroleumindustrie. Berlin. – Petroleum Times. London. Petroleum Review. London. – Petroleum World. London. – Veröffentlichungen der kaiserlich-russischen Gesellschaft in Baku.

L. Singer (*R. Kissling*).

Erdwachs (Ozokerit, Bergwachs, Bergtalg, fossiles Wachs, Mineralfett, Zietricit, Canderball) ist ein Kollektivname für fossile Kohlenwasserstoffe von mehr oder weniger fester Konsistenz. Das in Boryslaw gewonnene Erdwachs hat den Namen Ozokerit erhalten, während gereinigtes Erdwachs Ceresin genannt wird.

Vorkommen. Als Lagerstätten (Abb. 324 und 325) des galizischen Erdwachses kommen die marinen Ablagerungen der Neogenformation in Betracht, also das jüngere Tertiär. Das Vorkommen selbst wird von der einen Seite als primär, von der andern als sekundär bezeichnet; wahrscheinlich jedoch ist, daß der Ursprung allochthon und autochthon ist. Das Hauptvorkommen des Erdwachses in Salzton spricht mehr für primären Ursprung, und von da aus ist wohl durch Gas- oder Gebirgsdruck das Wachs nach anderen Lagerstätten, in andere Gesteinsarten transportiert worden. Die Form der Lagerstätten ist ganz unregelmäßig; es sind zum Teil Flöze, Klüfte, zum Teil auch Adern, Nester oder Stöcke. Geotektonische Erscheinungen, wie Verwerfungen und Überschiebungen, sind häufig; in unmittelbarer Nähe von Nestern trifft man oft auf Schwefellager sowie schwefelhaltige Zink- und Bleierze. Bei fortschreitender Ausbeutung der Erdwachslager wurde das Vorkommen reiner Matka, d. s. größere Erdwachslager, aus welchen das Erdwachs durch den auf den Lagern lastenden Gebirgsdruck in den Schacht gepreßt wird, immer seltener; man mußte sich mit der Ausbeutung von Lep begnügen lernen, den man früher auf die Halden warf. Unter Lep versteht man einen porösen, mit Ozokerit durchtränkten Schieferton, dessen gewinnbarer Gehalt an bituminöser Substanz durchschnittlich zwischen 1 und 2% schwankt.

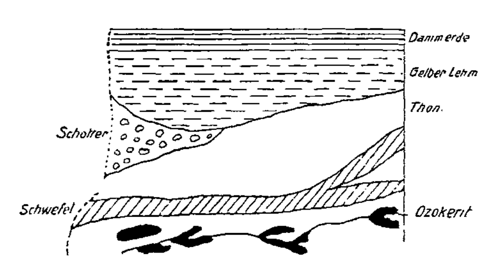


Abb. 324. Ozokeritnester nach B. LACH.

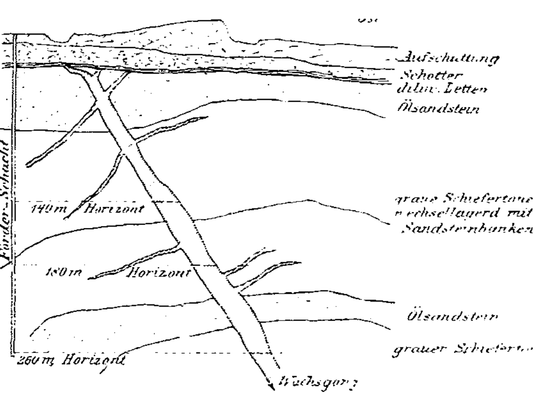


Abb. 325. Profil durch den Förderschacht der Gruppe I der A.-G. BORYSLAW.

Weitere Ozokeritlager finden sich am Baikalsee, die nach den galizischen die größten bisher gefundenen sein sollen (*Petroleum* **1908**, 396). Auch in der Nähe von Taschkent sind große Lager von porösem Muschelkalk entdeckt worden, dessen Hohlräume mit einer erdwachsähnlichen Masse gefüllt sind, nach Untersuchungen von GRAEFE bis zu 20%, die sich teilweise durch Auskochen, ganz durch Extrahieren daraus gewinnen läßt. Dieses Erdwachs ist noch etwas weich und schmierig, kann aber durch Abtreiben der leichten Bestandteile gehärtet werden. Eine Anlage zur Gewinnung durch Extraktion mit Benzin war während des Krieges mehrere Jahre in Tätigkeit, brannte aber dann ab. Große Ozokeritlager finden sich ferner auf der Halbinsel Tscheleken im Kaspischen Meer. Das Material soll den besten galizischen Sorten nicht nachstehen (*Petroleum* **1907**, 23). Das im kaspischen Gebiet gefundene Erdwachs ist bekannt unter dem Namen Neftegil; eine in der Umgebung gefundene Varietät führt die Bezeichnung Baikerit oder Baikerinit.

In Nordamerika ist ein Vorkommen in Utah bekannt; doch sind jene Erdwachssorten nicht gerade von hervorragender Qualität. Die Lager in Utah finden sich in Sandsteinschichten, in die der Ozokerit eingesprengt ist. Das Material wird dadurch gewonnen, daß man das erdwachshaltige Gestein zerstampft und auskocht, wobei der Ozokerit schmilzt und oben abgeschöpft wird. Da ein Teil Erdwachs im Gestein verbleibt, so verlohnt sich diese Gewinnungsart nur bei einem Gehalt von mindestens 10% (siehe später).

Große Mengen von Ozokerit sind in den Trallölfeldern im Staate Texas, etwa 50 *km* nördlich von Austin, entdeckt worden, das mit dem Öl nach oben gebracht wurde. Das Material hatte einen *Schmelzp.* von 75° und ein *spez. Gew.* von 0,912 (*Chem.-Ztg.* **1917**, 124).

Ein weiteres Erdwachsvorkommen soll sich im Staat Chihuahua in Mexiko finden. Das Mineral soll sehr rein sein und 95% Erdwachs enthalten (*Petroleum* **1908**, 404).

Andere weniger wichtige Fundstätten für Erdwachs sind in Ungarn die Umgegend von Pecora am Izarafluß, in Finnland in der Nähe von Torma, in Portugiesich-Ostafrika im Ghazaland des Distrikts Inhambane.

Über die Entstehung des Erdwachses gibt uns das gemeinsame Vorkommen mit Erdöl einen sicheren Hinweis, und man erklärt sie sich im Sinne der ENGLER-HÖFERschen Theorie (s. Erdöl, Bd. **IV**, 495). Allerdings herrschen über die Entstehungsfolge von Erdöl und Erdwachs verschiedene Ansichten, indem die einen das Erdwachs aus Erdöl, die anderen das Erdöl aus Erdwachs entstanden wissen wollen, während wieder andere dazu neigen, eine gleichzeitige Bildung von Öl und Paraffin anzunehmen; durch Filtrations- und Krystallisationsvorgänge habe sich letzteres ausgeschieden und sich dann ins amorphe Erdwachs umgewandelt. Alle diese angeführten Hypothesen lassen sich jedoch durch mancherlei Erscheinungen aus der Natur widerlegen und haben nur als gemeinsame Grundlage, daß genannte Bitumina aus Fettsäuren animalischen Ursprungs entstanden sind.

MUCK faßt seine Meinung zusammen, indem er sagt: das Erdöl und die in ihm enthaltenen Paraffine sind höchstwahrscheinlich primär im Miocän entstanden, und auf dem Wege nach oben hin ist die Umwandlung der Erdölkohlenwasserstoffe in Erdwachs erfolgt. Beim Durchpressen durch die Gesteinsmassen vollzog sich durch Filtrationsvorgänge eine Trennung des Erdöls vom Paraffin, wobei auch die Separation hellerer Arten von dunkeln, harzigen Wachssorten vor sich ging, indem diese gleichsam als Filtrationsrückstände der ersteren anzusehen sind. In der Nähe der Oberfläche trat durch Oxydation eine Verdunkelung und Härtung des Erdwachses ein, die manchmal bis zur Umwandlung in Asphalt führte. Die Ursachen der Umwandlung des Paraffins in Erdwachs beim Wandern nach oben erklärt man sich durch die andauernde Druckwirkung beim Emporpressen, ferner auch durch Ausscheidung der durch Wasserabspaltung aus Fettsäuren entstehenden Paraffine in amorphem Zustande. Nach den Untersuchungen von MARCUSSON und SCHLÜTER (*Chem.-Ztg.* **1914**, 73) ist die Annahme, das Erdwachs sei eine Vorstufe des Erdöls und das Erdöl durch Zerfall von Erdwachs entstanden, nicht haltbar; vielmehr sind flüssige und feste Kohlenwasserstoffe gleichzeitig beim Zerfall der Ursubstanz des Erdöls, also wohl von Fettresten, entstanden, u. zw. krystallinische und amorphe Kohlenwasserstoffe. Die krystallinischen Paraffine zeigen ein geringeres Molekulargewicht und niedrigeren Schmelzpunkt sowie größere Löslichkeit als das amorphe Erdwachs, und bei der Filtration durch Erdschichten blieb dann das amorphe Erdwachs zurück, während das krystallinische Paraffin, gelöst in den flüssigen Kohlenwasserstoffen, hindurchfiltrierte. Die dunkeln Bestandteile des Erdwachses sind als Oxydations- und Polymerisationsprodukte von Kohlenwasserstoffen anzusehen und dürften wohl meist nachträglich entstanden sein, soweit sie nicht schon als Asphaltprodukte im Erdöl enthalten waren.

Als Nebenprodukte oder als Reaktionsrückstände des Zerfalls der Fettreste, die das Ausgangsmaterial des Erdöls bildeten, entstanden enorme Gasmengen, die dem Bergbau durch ihre Druckwirkung, Giftigkeit oder Schlagfähigkeit oft verhängnisvoll wurden. Zahlreich vorgenommene Analysen ließen als Hauptbestandteil der Wetter Methan und Äthan erkennen; Gase der Äthylen- und Benzolreihe sind nur in Spuren nachzuweisen. Eine besondere Gefahr bildete früher der Schwefelwasserstoff, der zur Zeit des fahrlässigen Raubbaubetriebs als Fäulnisprodukt organischer Substanzen bei Gegenwart von Wasser und schwefelsauren Salzen entstand.

Eigenschaften. Das Erdwachs stellt eine schmierigweiche bis harte, pulverisierbare Masse dar, deren Konsistenz von der Menge der in ihm enthaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe abhängt. Die Farbe ist großen Schwankungen unterworfen. Sie variiert von Schwarz bis Dunkelbraun, Grün bis Hellgelb und dunkelt beim Umschmelzen leicht nach. Das *spez. Gew.* schwankt innerhalb der Grenzen 0,90 und 0,97. Durch hohen Harzgehalt wird es wesentlich erhöht; gute Sorten haben ein *spez. Gew.* von etwa 0,93. Ein besonders reiner Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe ist der natürlich vorkommende Hatchettin von Bonarka bei Krakau. Er schmilzt bei 79,4° und hat ein *spez. Gew.* von 0,961 (*Petroleum* **1908/09**, 814).

Der im Handel angegebene *Schmelzp.* bezeichnet meistens den E_p, der ungefähr 2—3° niedriger liegt als der erstere. Der wirkliche *Schmelzp.* der Handelsware liegt zwischen 60 und 84°. Im allgemeinen steigt der *Schmelzp.* mit

zunehmendem *spez. Gew.* Der Geruch des Erdwachses ist ebenfalls abhängig von der Menge der gelösten Petrolkohlenwasserstoffe; harte Sorten wie das Marmor- oder Sprungwachs sind fast geruchlos. Was die Löslichkeit des Erdwachses anlangt, so verhält es sich ganz ähnlich wie das Kerzenparaffin; doch ist die Löslichkeit bedeutend geringer. Petroldestillate, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Terpentinöl lösen es leicht auf, schwerer hingegen Äther und Alkohol. Warme gesättigte Lösungen erstarren beim Erkalten zu geleeartigen Massen. Das Erdwachs scheidet sich beim Erkalten in amorpher Form, nicht krystallinisch ab. Die Lösungen guter Erdwachse sollen beim Erkalten eine hellere Farbnuance geben, und man benutzt diese Eigenschaft bei der Bewertung der einzelnen Qualitäten. Das zutage geförderte rohe Erdwachs kann man in etwa 7 Qualitäten einteilen; für Galizien sind folgende Bezeichnungen üblich:

1. Das Marmorwachs kommt nur noch selten vor und hat sozusagen nur noch wissenschaftliches Interesse. Durch Harz- und Asphaltgehalt ist es außerordentlich hart; dementsprechend ist auch sein Ceresingehalt ziemlich gering (30–45%), während reiche Erdwachse bis 90% reines Ceresin enthalten. Der *Schmelzp.* steigt bis 100°.

2. Dem Marmorwachs nahe kommt das Sprungwachs; es ist wie jenes wasserfrei, sehr hart und hochschmelzend.

3. Das Faserwachs ist dem Sprungwachs sehr ähnlich und hat seinen Namen von seiner faserigen Struktur; der *Schmelzp.* liegt um 70° herum, die Farbe ist sehr wechselnd.

4. Die schon oben angeführte Matka wird auch Blasenwachs genannt. Früher war diese Art noch häufig anzutreffen und quoll oft durch den darauf lastenden Gebirgsdruck in den Schächten empor. Die Farbe war meist hellgelb, der *Schmelzp.* unter 75°.

5. Als Bagga kennzeichnet man ein dunkles, stark riechendes Erdwachs, das aber schon viel mineralische Beimischungen enthält. Es gehört wie

6. der Canderball zu den geringwertigen Wachssorten. Letztere Sorte hat salbenartige Konsistenz und enthält viel ölige und mineralische Beimengungen.

7. Der Lep besteht in der Hauptsache aus Ton, dessen Poren von Wachs erfüllt sind.

Erdwachs läßt sich mit vegetabilischen und animalischen Fettstoffen in jedem Verhältnis mischen, ebenso mit Paraffin, Harzen, Mineralölen und anderen Wachsen, eine Eigenschaft, die zu ausgedehnten Verfälschungen des Erdwachses und seiner Produkte geführt hat. Anorganischen Reagenzien gegenüber verhält sich das Erdwachs ziemlich träge. Von Wichtigkeit ist nur die Einwirkung der *konz.* H_2SO_4, die bei Besprechung der Raffination eingehend behandelt wird.

Über die chemische Zusammensetzung des Erdwachses sind noch nicht allzureiche Ermittlungen angestellt worden; doch hat man festgestellt, daß nach der Elementaranalyse die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} den Hauptbestandteil ausmachen müssen: C 84–85%, H etwa 14%.

Nach ZALOZIECKI und MARCUSSON (*Ztschr. angew. Chem.* 1888, 261, 318) besteht das Erdwachs im Gegensatz zum krystallisierten Paraffin zum größten Teil aus Isoparaffinkohlenwasserstoffen, das sind solche mit verzweigter Kette. Dementsprechend zeigt das gereinigte Erdwachs, das Ceresin, höheres *spez. Gew.*, Lichtbrechungsvermögen und *Mol.-Gew.* als ein Paraffin vom gleichen *Schmelzp.*

Die harzartigen Bestandteile haben nach REICHER und ZALOZIECKI folgende elementare Zusammenstellung: C 83,65%, H 12,56%, O 3,79%. Der Gehalt dieser Harze (unter dem Sammelnamen Ozokerol zusammengefaßt) soll im Erdwachs nach REICHER 3% betragen, nach anderen Quellen jedoch in gewissen Sorten bis 12% steigen.

Unterwirft man Erdwachs der Destillation, so erhält man im Destillat leichte und schwere Öle, als Hauptanteil jedoch festes krystallinisches Paraffin. Durch Raffination mit starker Mineralsäure und Nachbehandlung mit Entfärbungspulver gelangt man zum wertvollen Ceresin, das im Gegensatz zum Paraffin amorph ist. Ceresinkohlenwasserstoffe kann man nach KÜNKLER und SCHWEDHELM (*Seifensieder-Ztg.* **1908**, 1285) dadurch herstellen, daß man Stearinsäure mit Calciumcarbonat unter Druck im Autoklaven erhitzt. MARCUSSON (*Ztschr. angew. Chem.* **1924**, 413) erhielt Ceresinkohlenwasserstoff aus Rohmontanwachs, das mit Kieselgur erhitzt wurde.

Gewinnung. Als Wiege der Erdwachsindustrie ist die Umgegend des kleinen Bergdorfes Boryslaw zu bezeichnen, und die Anfänge der Schürfarbeit lassen sich bis zum Jahre 1810 zurück verfolgen. Allerdings war das Ziel jener Industrie keineswegs die Gewinnung des Erdwachses, sondern die des Erdöls, und der eigentliche Umschwung trat erst um das Jahr 1860 ein, wo der Betrieb der Erdölschächte häufig durch eindringende wachsartig plastische Massen erheblich gestört wurde. Die Verwendung dieses Erdwachses als Schmier- und Leuchtmaterial war lokal beschränkt, und der Überschuß wurde als lästig einfach auf die Halden geworfen. Doch sollte das unerwünschte Produkt bald zu Ehren kommen, als man nämlich im Jahre 1862 lernte, das Erdwachs durch Destillation in Paraffin überzuführen. War auch die Erdölgewinnung noch vorherrschend, so setzte doch seit dieser Zeit ein intensiver Raubbau auf Erdwachs ein; ertragreiche Felder wurden siebartig durchlöchert, und der Schacht des neidischen Nachbars war oft bis auf nur wenige Meter Abstand nahe gerückt. Im Anfang der Siebzigerjahre mögen in den Bezirken Boryslaw und Bolanke 4000 Schächte in Betrieb gewesen sein, die ungefähr zu gleichen Teilen Erdwachs und Erdöl produzierten. Als im Jahre 1875 UJHELY und PILZ ein Verfahren entdeckten, aus Erdwachs das hochwertige Ceresin herzustellen, nahm die Erdwachsgewinnung einen erneuten Aufschwung, der im Jahre 1885 seinen Höchststand mit einer Produktion von 1230 Waggonladungen erreichte. Die Zahl der Schächte und der Produktion sank jedoch von dieser Zeit an ganz beträchtlich, und um das Jahr 1900 sind nicht mehr als 20 Schächte in Betrieb gewesen. Dafür wurde allmählich der Raubbau verdrängt, und verschiedene Umstände — Behörde, technische Schwierigkeiten, soziale Erfordernisse, geringe Ausbeuten, welche größere Anlagekapitalien erforderten — führten geordnetere Verhältnisse herbei.

Bergbaubetrieb. Der Raubbau auf Erdwachs war dadurch charakterisiert, daß man rücksichtslos an gewinnversprechenden Stellen Schächte grub und das erreichbare Wachs zutage förderte. War ein Schacht erschöpft oder stellten sich Hindernisse anderer Art entgegen, so ließ man den Schacht auf und wiederholte das Verfahren an anderer Stelle. Die zum Betrieb erforderlichen Werkzeuge waren höchst primitiv. Es genügte eine Haspelvorrichtung mit dem dazugehörigen Seil- und Förderkorb. Die Schalung der Schächte war ursprünglich Korbgeflecht. Anfangs grub man bis zu einer Tiefe von 20—50 *m*. Der Querschnitt der Schächte betrug etwa 1 m^2. Die Jahresleistung solcher Schächte war beträchtlichen Schwankungen unterworfen und belief sich auf etwa 2—5 Waggons im Anfangsstadium der Industrie, manchmal bis 30 Waggons und noch mehr.

Als das Vorkommen von Matka, d. h. des Wachses, das durch den herrschenden Gebirgsdruck sozusagen in die Hand gedrückt wurde, seltener wurde und der Schachtbetrieb durch Terrainverschiebung erschwert wurde, gingen die Grubenbesitzer zum Strecken- oder Horizontbetrieb über, der im Gegensatz zum erstgenannten die Durchführung maschineller Förder- und Ventilationseinrichtungen erforderte. Beim modernen Horizontbetrieb geschieht die Förderung ausschließlich durch Hunde. Ihr Fassungsraum ist auf $^1/_3$ m^3 beschränkt, um sie beim Ausspringen rasch wieder auf die Gleise bringen zu können. Wasserhaltung und Ventilation lagen anfangs ganz im argen, und Hunderte von Arbeitern sind dadurch Opfer der zahlreichen Unglücksfälle geworden. Durch widersinnige Anlage der Schachtkränze hatte oft das Regenwasser zu den Gruben ungehinderten Zutritt: seine zerstörende Wirkung wurde durch das Grundwasser, das nicht selten giftige Gase, wie Schwefelwasserstoff, in Lösung hielt, wirksam unterstützt. Sie machte sich in erster Linie beim Schachtbetrieb bemerkbar. Ehe man diese Übel mit Eimern und Saugpumpen bekämpfte, ließ man die Schächte einfach ersaufen und teufte in unmittelbarer Nähe einfach von neuem. Die Ventilation verdankt ihre Einführung einem Umstande, der ganz in den Rahmen des Boryslawer Bergbaubetriebs paßt. Es stellte sich natürlicherweise heraus, daß ein Häuer bei Beleuchtung mehr leistet als im Finstern. Da nun die Lampen in den vor Ort herrschenden Wettern in der Regel erloschen, sah man sich zur Einrichtung eines Ventilatorbetriebs veranlaßt. Der Arbeiter selbst war dabei Nebensache. Bevor man zur Elektrisierung der Beleuchtungsanlage schritt und maschinell betriebene Ventilatoren aufstellte, half man sich durch gewöhnliche Blasebälge, deren Gebläseluft durch Blechrohre vor Ort geführt wurde. Wie ungenügend jene Bewetterung gewesen ist, geht daraus hervor, daß die Lampen meistens nur direkt vor der Rohrmündung zu brennen vermochten.

Auf die Schmelzbarkeit des Erdwachses gründet sich ein Vorschlag, unter Umgehung des eben geschilderten bergmännischen Abbaues das Erdwachs zu gewinnen. Analog dem Verfahren von FRASCH zur Schwefelgewinnung mittels überhitzten Wassers aus dem Erdinnern will SCHUBERTH Erdwachs im Erdinnern aufschmelzen und in flüssiger Form gewinnen. Man hat von einer praktischen Anwendung des Verfahrens für Erdwachs jedoch noch nichts gehört (*Petroleum* **1907**, 741).

Mechanische Aufbereitung des Wachses. Bei der mechanischen Aufbereitung unterscheidet man folgende Methoden: 1. Handscheidung; 2. Waschen auf *a)* kaltem Wege, *b)* heißem Wege; 3. Extraktion.

Eine eigentliche Aufbereitung des Fördergutes trat erst vom Jahre 1878 ein; vorher brauchte man sich infolge des reichen Materials nur auf das Ausklauben des sog. Stuf- oder Klaubwachses zu beschränken. Eine grobe Scheidung nahm schon der Häuer vor Ort vor, der dadurch seinen Lohn um einige Prozent erhöhte. Das haltige Gestein wird über Tage dann noch durch Frauen und Kinder von tauber Gangart getrennt. Infolge der billigen Arbeitskräfte einerseits, der schwierigen Durchführung rein mechanischer Aufbereitung andererseits ist man vom Handbetrieb noch nicht abgekommen; die einzige Ausnahme bildet wohl das Extraktionsverfahren.

Um auf kaltem Wege ein Sortieren des Wachses herbeizuführen, rührt man die vorher zerstückelte Gangart in große Holzbottiche, welche zu etwa $^2/_3$ mit Wasser gefüllt sind. Beim Absetzen scheiden sich an der Oberfläche die wachsreichen Teilchen ab und werden von den Arbeitern durch kleine Handsetzsiebe abgestrichen (Abb. 326). Will man die dem Bodensatz noch anhaftenden Wachsteilchen gewinnen, so erzeugt der Arbeiter durch starkes Rühren eine Suspension und fängt die oben schwimmenden leichteren Partikel durch ein feines Roßhaar- oder Drahtsieb auf. Dieser Vorgang kann ein zweites Mal wiederholt werden. Die Gesamtausbeute der kalten Lepwäsche beträgt im Durchschnitt 0,2–0,4%.

Abb. 326. Setzsieb nach MAK

Die Wäsche auf heißem Wege bezeichnet man auch als Lepkochen.

In große schmiedeeiserne Kessel von 300–400 *l* Inhalt wird Lep eingetragen, mit warmem Wasser bis zum Rande des Kessels aufgefüllt und durch direkte Feuerung auf 70–80° erhitzt, wobei das Wachs aus dem Lep ausschmilzt und an die Oberfläche steigt. Hier wird es sorgfältig abgeschöpft und in kaltes Wasser gegossen, wobei es sofort erstarrt. Der Arbeiter preßt nun so gut wie möglich die anhaftende Feuchtigkeit ab und führt das Wachs weiterer Verarbeitung zu. Durch wiederholtes Durchrühren des Kesselinhalts (etwa 300 *kg*) kann die Ausbeute erhöht werden. Auf solche Weise gewonnenes Wachs nennt man Grus, der Rückstand wird als wertlos auf die Halde geworfen. Die Ausbeute an reinem Wachs beim Lepkochen ist zwar höher als beim kalten Verfahren, überschreitet jedoch im allgemeinen nicht 0,7%.

Die Wachsgewinnung durch Extraktion (seit 1885) mit einem organischen Lösungsmittel hat sich trotz mancher Vorzüge keinen größeren Eingang verschafft. Der Lep mußte vor der Extraktion auf Darrböden getrocknet und vor dem Einbringen in den Extraktor auf eine bestimmte Korngröße gebracht werden, auch ließ sich trotz des helleren Aussehens des Extrakts eine Raffination nicht so leicht durchführen wie beim Schmelzwachs.

Wachsschmelze. Das Verschmelzen des Rohwachses bezweckt die Überführung in eine verkaufsfähige Handelsware. Entsprechend der bisher besprochenen Aufbereitung unterscheidet man beim Rohwachsschmelzen das Schmelzen des Stufwachses aus den Klaubkauen, des Waschwachses und des Gruses, außerdem noch der Abfälle, die sich in jedem Betrieb ansammeln. Die mit direkter Feuerung ausgestatteten gußeisernen Schmelzkessel sind zum Schutz gegen Feuersgefahr mit Klappdeckel versehen und haben eine Fassung von 5–6 *hl*. Von den Kesseln gehen Rinnen nach dem Kühlraum, wo das von den Kesseln ablaufende Wachs zunächst in große Bottiche gelangt. Hier sollen sich mitgerissene Fremdkörper absetzen, auch werden darin Mischungen verschiedener Sorten zur Erzielung eines bestimmten Handelstyps vorgenommen. Das Stufwachsschmelzen geschieht entweder trocken oder über Wasser, letzteres dann, wenn das Rohwachs noch recht viel Verunreinigungen enthält, wobei man mit der Temperatur auf etwa 90° geht. Beim Schmelzen auf trockenem Wege soll die Temperatur des Schmelzgutes den *Schmelzp.* des Wachses um 25–30° übersteigen, andererseits zur Verhütung allzugroßen Verdampfungsverlustes und eintretender Oxydation nicht mehr als 110° betragen. Der Bodensatz geht nochmals in die Lepschmelze zurück. Die Ausbeute an reinem Wachs schwankt zwischen 60–70%, in Ausnahmefällen in den Grenzen von 30 und 90%. Die Verarbeitung des Waschwachses erfolgt ausschließlich

mit Wasser. Die zahlreichen Holzspäne, die noch aus dem Grubenbetrieb stammen, werden durch Siebe von obenauf schwimmendem Wachs getrennt, das Sieb mit heißem Wasser nachgespült und das Wachs sorgfältig abgeschöpft. Die Ausbeute beträgt hier etwa 40–50%, die Farbe ist im Vergleich zum Stufschmelzwachs etwas dunkler. Das Verschmelzen des Gruses ist ganz entsprechend, doch müssen zur Vermeidung des Überschäumens die Chargen klein genommen werden. Natürlicherweise ist hier die Ausbeute noch geringer und beträgt im Höchstfall 40%, im Mittel etwa 37%. Mit Abfällen verfährt man auch kurzerhand derart, daß man allen Kehricht in einen Kessel einträgt und auf 150⁰ erhitzt. Das Wachs schmilzt dabei gut aus, wird äußerst dünnflüssig und kann leicht abgeschöpft werden. Auf diese Weise rettet man immerhin noch 3–4% an reinem Wachs.

Zur Aufbewahrung im Magazin läßt man das noch flüssige Erdwachs in konische Blechkübel laufen, wo es nach dem Erstarren durch Umstürzen herausgeschlagen wird. Ein solcher Block wiegt 30–35 *kg*. Aus diesen Blöcken stellt der Schmelzmeister im Bedarfsfall die erforderliche Mischung her, die in besonderen, mit direkter Dampfheizung versehenen Schmelzbottichen vor sich geht.

Im Handel sind folgende Typen gebräuchlich:

1. Sprung- oder Hartwachs, vom *Schmelzp.* 80–85⁰. Diese Qualität ist die beste und daher im Preis sehr hochstehend, wird jedoch nur wenig gehandelt.
2. Hochprima-Spezial, *Schmelzp.* 68–70⁰.
3. Hochprima-Wachs, *Schmelzp.* bei 68⁰. Die Farbe wird mit fallender Qualität immer dunkler; auch haftet das Wachs beim Verreiben zwischen den Fingern.
4. Normal- oder Primawachs, *Schmelzp.* 60–66⁰. Zerkrümelt beim Verreiben.
5. Sekundawachs ist die minderwertigste Qualität vom *Schmelzp.* 50–60⁰. Besitzt unangenehmen Geruch und schmiert sich beim Verreiben.

Jedenfalls erfordert die Zusammenstellung dieser Qualitäten große Erfahrung, zumal die Produkte aus den einzelnen Gruben nicht von gleichmäßiger Beschaffenheit sind. Mit steigender Nachfrage nach Erdwachs wurde den Konsumenten immer mehr verfälschte Ware geliefert, und erst seit der Handel in die Hände größerer Firmen gekommen ist, kann man über die Reinheit der Ware beruhigt sein. Besonders beliebt war der Zusatz fein pulverisierten Lepgesteins sowie das Einrühren von Wasser. Bei Analysen haben sich bis zu 20% solcher Beimengungen ergeben. Von organischen Fälschungsmitteln wurden verwendet: rohes Erdöl sowie dessen paraffinhaltige Fraktionen und Destillationsrückstände, Paraffinschuppen, Baumharze, minderwertige Erdwachssorten wie Canderball, Petroleumschmand, schließlich Härtungsmittel wie Kolophonium und geringwertiges Carnaubawachs.

Nach einem Bericht von R. B. Lado vom Bureau of Mines über die amerikanische Ozokeritindustrie ist das größte Vorkommen in Utah in der Nähe von Carlton, Utah County und Soldier Summit, Wasatch County entlang der Denver- und Rio-Grande-Eisenbahn und ungefähr 150 *km* von Salt Lake City. Die Vorkommen in Carlton sind schon viele Jahre lang bearbeitet worden, aber es stellte sich schließlich heraus, daß die Konkurrenz mit dem galizischen Produkt unmöglich war. Der Betrieb wurde deshalb geschlossen. Während des Krieges wurde aber das Vorkommen in Soldier Summit wieder eröffnet und im großen Maßstabe die Produktion aufgenommen. Der Ozokerit kommt in Spalten in Sandstein und Schiefer vor, die mit Breccie ausgefüllt sind, in deren Poren sich das Erdwachs befindet. Die Adern variieren in der Breite bis zu 1½–2 *m* und der Ozokerit darin bis zu etwa ½ *m*. Der Ozokeritgehalt in dem Mineral ist nicht gleichartig und steigt an bis zu 15%. Da sowohl die Adern ziemlich verworfen sind und ihr Ozokeritgehalt sich stark ändert, gestaltet sich der Abbau schwierig. Der Abbau geschieht mit Schacht und Stollen. Das Rohmaterial wird sortiert, zerkleinert und dann raffiniert. Es sind verschiedene Verfahren dazu im Gebrauch, im Prinzip aber sind sie dieselben und unterscheiden sich nur hinsichtlich der mechanischen Aufbereitung. Das Mineral kommt in dampfgeheizte Gefäße mit Wasser, die bis zu einer Temperatur von 50–70⁰ geheizt werden. Der Ozokerit schmilzt heraus und fließt in flüssiger Form in Kühlgefäße, während das extrahierte Gestein kontinuierlich oder diskontinuierlich vom Boden des Gefäßes entfernt wird. Der unreine Ozokerit wird durch nochmaliges Aufkochen gereinigt, ebenso wird das Gestein von der ersten Operation nochmals aufgekocht und gibt dann ein Sekundawachs. Das vom Wachs befreite Gestein kommt schließlich auf Halden, das geschmolzene Wachs selbst wird in offenen Gefäßen erhitzt, um Wasser zu entfernen, und wird dann in Blöcke gegossen, in welcher Form es auf den Markt kommt. Das amerikanische Wachs wird entweder nur gereinigt oder in Ceresin übergeführt. Die Reinigung geschieht dadurch, daß man das Wachs mit Alkalien mischt, durch Fullererde, Tierkohle oder Magnesiumsilicat filtriert. Das Ceresin selbst wird dadurch erhalten, daß man Ozokerit mit 20% *konz.* Schwefelsäure auf 120–200⁰ erhitzt; dabei erhält man aber einen starken Mischverlust.

Ein weiteres Reinigungsverfahren besteht darin, den Ozokerit in Retorten mit überhitztem Dampf zu destillieren, das Destillat abzukühlen und hydraulisch abzupressen. Der feste Rückstand wird dann mit rauchender Schwefelsäure unter Rühren behandelt. Geringwertiger Ozokerit wird manchmal nur mit Dampf destilliert und gibt dabei Paraffin, Schmieröl und Benzin. Galizischer Ozokerit gibt bei der Destillation 38% Paraffin, 31% Schmieröl, 25% Leichtöl. Der Rückstand bei der Reinigung von Ozokerit durch Dampfdestillation ist bekannt als Ozokeritpech und kommt gemischt mit etwa 50% Kautschuk unter dem Namen Okonit auf den Markt. Okonit wird gebraucht als Isoliermaterial in der Elektrotechnik.

Wertbestimmung. Die Wertbestimmung des Erdwachses bezieht sich auf die Ermittlung des Ceresingehalts, des Schmelz- und Erstarrungspunktes, Bestimmung der Konsistenz, des Geruchs und der Farbe, seltener des *spez. Gew.* In seinem Buch über die Ceresinindustrie empfiehlt LACH folgende Methode zur Ceresinbestimmung:

100 *g* des zu untersuchenden Erdwachses werden in eine mit Glasthermometer tarierte Porzellanschale eingewogen und langsam auf 120° erhitzt; man gibt 20 *Gew.-%* rauchender Schwefelsäure zu und steigert die Temperatur auf 190°. Ist die Reduktion der Schwefelsäure zu SO_2 beendigt (leicht am Geruch erkennbar), so läßt man etwas erkalten und bestimmt durch Abwägen den durch Verflüchtigung eingetretenen Substanzverlust. Nun trägt man in die Schmelze bei einer Temperatur von 120–130° 10 *g* = 10% gut getrocknetes Entfärbungspulver (schwarzes) ein und verrührt es 10′ lang, entfernt den Brenner und rührt noch so lange, bis ein homogener, fester Brei entstanden ist. Von dieser Masse zieht man 11 *g* in einem Extraktionsapparat mit Petroläther heiß aus und kann entweder aus dem Rückstand oder dem Extrakt die Ausbeute an Ceresin bestimmen. Die Ausbeute, mit 10 multipliziert, gibt den Prozentgehalt des Erdwachses an. Nach HOLDE (Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl. S. 357) ermittelt man die Ausbeute an Ceresin in folgender Weise: 5 *g* Rohwachs werden mit 18% (0,45 cm^3) *konz.* Schwefelsäure auf 180–200° bis zum Verschwinden der schwefligsauren Dämpfe erhitzt. In die heiße Masse werden 10% Entfärbungspulver (Blutlaugensalzrückstände, die nahe bei 140° getrocknet wurden) und etwa 6 *g* extrahiertes Sägemehl oder ein anderes Auflockerungsmittel eingerührt. Die erkaltete Masse wird im GRAEFE-Apparat mit Benzin extrahiert. Die Menge des Benzinextraktes ergibt die Ausbeute. Bei sehr hoch schmelzenden Proben, sog. Marmorwachs, muß man zum Extrahieren hochsiedendes Benzin anwenden, da sonst die Extraktion zu lange dauert. Die Ausbeute hängt vom Gehalt an zerstörbaren Ölen bzw. gegen *konz.* Schwefelsäure widerstandsfähigen Ceresinen ab.

Die Ermittlung des Schmelz- und Erstarrungspunktes ist ziemlich primitiv und erfordert große Übung. Der Schmelzpunkt ist die Temperatur, bei der der Wachsüberzug einer Thermometerkugel schmilzt und abtropft, der Erstarrungspunkt derjenige, bei welchem ein flüssiger Wachstropfen beim Drehen des Thermometers fest wird und an der Drehung teilnimmt. Der *Schmelzp.* des Ceresins wird ferner oft im Capillarrohr bestimmt, wie es in der organischen Chemie üblich ist; außerdem wird noch bei zolltechnischen Fragen der Tropfpunkt ermittelt.

Das Aussehen des Wachses beurteilt man nach der Helligkeit; je lichter seine Qualität, umso höher steht es auch im Preise. Nur das durch Extraktion gewonnene Wachs macht hiervon eine Ausnahme, da durch die Lösungskraft der organischen Lösungsmittel mehr Farbstoff aus dem Lep geführt wird. Starker Geruch läßt auf hohen Gehalt flüchtiger Kohlenwasserstoffe schließen, und demzufolge wird auch das aus solchen Wachsen hergestellte Ceresin keine große Härte besitzen. Die Qualität des Wachses steigt mit seiner Härte, vorausgesetzt, daß nicht durch Verfälschungsmittel abnorme Verhältnisse geschaffen sind. Da die Beurteilung nach den angeführten Gesichtspunkten für den Kaufmann völlig genügt, legt man auf die Bestimmung des *spez. Gew.* und anderer Konstanten keinen Wert.

Verwendung. Erdwachs diente früher nur als Leucht- und Schmiermaterial; seit 1862 wurde es zur Destillation auf Paraffin in großem Maßstabe ausgebeutet. Diese Verwendung hat heute nur noch geschichtliches Interesse, da die Hauptmenge des Erdwachses (etwa 80%) jetzt auf Ceresin (s. u.) verarbeitet wird. Das übrige findet Verwendung zur Herstellung von Glanzpapieren, Wachstüchern, Schmier- und Putzcremen: ferner gebraucht man es zum Polieren und Imprägnieren von Hölzern sowie zur Fabrikation von Kabelwachs und ähnlichen Isoliermaterialien.

Die Produktion der galizischen Gruben an reinem Erdwachs ist im Lauf der Zeit großen Schwankungen unterworfen gewesen; ein Maximum erreichte sie im Jahre 1885, wo etwa 10 000 *t* Wachs verarbeitet wurden. Im Jahre 1910 dagegen sank die Produktion auf 2500 *t*. Im Jahre 1922 wurden in den polnischen Gruben 429 *t* Erdwachs gewonnen, u. zw. in 5 Gruben mit 785 Arbeitern. Fast das ganze Material gelangte zur Ausfuhr und zum großen Teil nach Deutschland.

Nach BELA LACH sind die Gruben in den oberen Horizonten erschöpft, und der Abbau findet schon in Tiefen unter 300 *m* statt. Mit der zunehmenden Tiefe wird das Erdwachs immer weicher und paraffinartiger.

Nach Angaben des polnischen Industrie- und Handelsministeriums ist der gegenwärtige Stand des galizischen Erdwachsbaues folgender:

Es sind in Polen zwei Erdwachsgruben im Betrieb, u. zw.: eine in Boryslaw, die Aktiengesellschaft „BORYSLAW“, und zwei in Dźwiniacz derselben Firma. In der ersten Grube geschieht der Abbau auf dem Niveau von 100 *m* und 140 *m*, in der zweiten auf dem Niveau von 147 *m*.

Die Tabelle auf S. 610 zeigt statistische Daten über die Erdwachsförderung in Polen in den Jahren 1920–1927.

Jahr	Kreis Stanislawów			Kreis Drohobycz			Gesamt-summe
	Dźwiniacz t	Starunia t	Zusammen t	Borysław t	Truskawiec t	Zusammen t	t
1920	77	5	82	286	–	286	368
1921	66	3	69	233	–	233	302
1922	50	–	50	377	3	380	430
1923	34	10	44	613	63	676	720
1924	58	17	75	633	16	649	724
1925	174	14	188	552	–	552	740
1926	89	1	90	589	53	642	732
1927	206	22	228	533	–	533	761

Ceresingewinnung. Ceresin (von Cera, Wachs) ist raffiniertes Erdwachs. Die Reinigung kann entweder 1. durch Behandeln mit *konz.* Schwefelsäure (Säuerungsmethode) oder 2. mittels Entfärbungsmittel erfolgen; auch ist 3. die Asphaltierungsmethode in Gebrauch. Gewöhnlich wird Methode 1 und 2 kombiniert.

1. Säuerungsmethode. Sie besteht darin, daß das Erdwachs mit *konz.* Schwefelsäure erwärmt wird, wobei die Nichtwachsstoffe durch die Säure unter Abscheidung von Kohle oxydiert werden.

Bevor das Erdwachs in die Säurekessel eingetragen wird, empfiehlt es sich, dieses in einem besonderen Behälter vorzuschmelzen, wobei erstens an Zeit und Heizmaterial gespart wird, zweitens die noch massenhaft im Erdwachs vorhandenen Fremdkörper entfernt werden können, die im Säurekessel unliebsame Störungen verursachen können. Will man mit dem Vorschmelzen zugleich eine Gewinnung der leichtflüchtigen Bestandteile des Wachses verbinden, so schließt man den Schmelzkessel durch einen Helm ab, der mit einer gekühlten Vorlage in Verbindung steht. Dieser Abblaseprozeß kann durch Einleiten von überhitztem Dampf gefördert werden.

Durch eigenes Gefälle oder durch Pumpen wird das Wachs in flüssigem Zustande nach den Säurekesseln (Abb. 327) transportiert, die man durch direkte Feuerung auf eine Temperatur von 120° bringt. Zu dem geschmolzenen Wachs läßt man in feinem Strahle *konz.* Schwefelsäure von 66° *Bé* zulaufen und erhitzt weiter auf 150°, bei welcher Temperatur die energische Wirkung der Säure einsetzt. Die Menge des Säurezusatzes hängt von der beabsichtigten Qualität des Ceresins ab und schwankt zwischen 15 und 40%; doch zieht man es vor, bei Zusätzen von 30% ab den Raffinationsprozeß in 2 Phasen vorzunehmen. Hat das heftige Schäumen des Kesselinhalts nachgelassen, so geht man mit der Erhitzung bis auf 180–190°. Die Grenze von 200° soll keinesfalls überschritten werden. Dabei entweichen massenhaft Dämpfe von schwefliger Säure, die man durch ein Abzugsrohr abfängt und nach Absorptionskammern oder nach dem Kamin leitet. Die Säureraffination ist beendet, wenn die Gasentwicklung vorüber ist, worauf man mit dem „Pulvern“ (der Behandlung mit Entfärbungspulver) beginnen kann, sobald die Temperatur des Kesselinhalts auf etwa 170° gesunken ist. Als Entfärber werden die Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation bevorzugt; zur Verwendung kommen jedesmal 2–10% Pulver, unter Umständen auch noch mehr. Der Pulverungsprozeß dauert etwa 2h und wird, ebenso wie vorher das Säuren, durch ein maschinell betriebenes Rührwerk wirksam unterstützt.

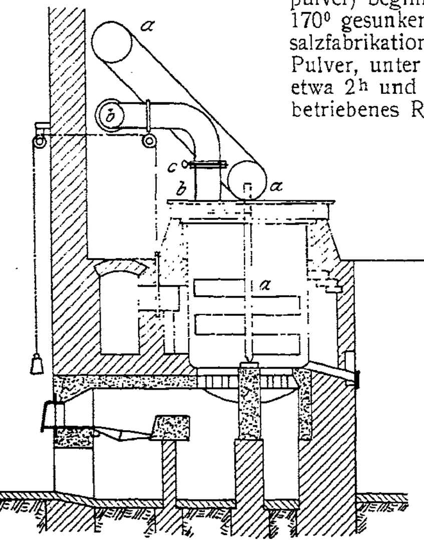


Abb. 327. Säurekessel mit Abzug.
a Rührwerk; *b* Abzug; *c* Drosselklappe.

Die Nichtwachsstoffe, welche im Ceresin nach beendigter Säuerung und Pulverung suspendiert sind, werden durch Filtration entfernt. Diese Filtration zerfällt in 2 Stadien, in die Filterpreßarbeit und in das Reinfiltrieren des abgepreßten Wachses.

Die Preßarbeit kann geschehen durch Druckfilter, hydraulische Pressen oder Filterpressen; letztere haben sich vor den anderen allgemeinen Eingang verschafft. Das Preßgut muß die Filterpresse 2mal passieren. Zuerst wird vorgepreßt; das resultierende Wachs ist jedoch noch ziemlich verunreinigt und geht nochmals durch eine meist kleinere Filterpresse, die sog. Reinfilterpresse. Diese 2fache Pressung ist auch bei den anderen Preßverfahren erforderlich, soweit sie noch zur Anwendung gelangen. Die großen Filterpressen haben eine durchschnittliche Filterfläche von etwa 40 dm^2 pro Platte; deren Anzahl beträgt etwa 18–20. Um ein völlig reines marktfähiges Produkt zu erhalten, muß eine nochmalige

Filtration vorgenommen werden. Bei minderwertigen Sorten bringt man auch ein Klärverfahren zur Anwendung, indem man in einem Bottich die Unreinigkeiten durch eine Seifenlösung niederschlägt, die man direkt durch Verseifung von Stearinsäure mit Alkali in dem mit Wachs gefüllten Klärbottich darstellt. Die Hauptmenge des gepreßten Wachses geht jedoch durch sog. Filtertische (Abb. 328), die analog einem Heißwassertrichter aus einer Reihe konischer Blechkästen zusammengesetzt sind, die mit Filterpapier ausgelegt und mittels Dampfschlangen geheizt werden. Ein solcher Tisch hat meistens 10 Trichter, deren jeder etwa 10 *kg* Filtergut faßt und in der Stunde etwa 40 *kg* Reinwachs gibt; die stündliche Leistung eines solchen Tisches beziffert sich also auf etwa 400 *kg*. Geringe Qualitätsfehler können durch eine Nachbehandlung mit 1–2% Entfärbungspulver ausgeglichen werden, was in Kupfergefäßen bei 115–120° geschieht.

2. Entfärbungsmethode. Es ist möglich, das Erdwachs auch durch Behandeln mit Fullererde (Magnesiumhydrosilicat) in Ceresin überzuführen, wobei man weniger Verlust und größere Ausbeute hat. Doch ist das so erhaltene Produkt, da die weichen Bestandteile nicht wie bei der Behandlung mit Säure zerstört werden, etwas schmierig und auch von strengerem Geruch als das mit Säure behandelte Material. Infolgedessen konnte sich das Verfahren nicht einbürgern.

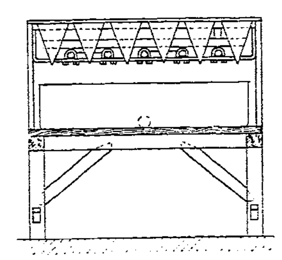


Abb. 328. Filtertisch.

3. Die Asphaltierungsmethode wird bei minderwertigen Erdwachssorten angewendet. Hierbei gibt man bedeutend weniger Schwefelsäure (2–5%) zu und geht mit der Temperatur nicht über 120° hinaus. Während bei den oben unter 1. beschriebenen Verfahren eine Verkohlung der Begleitstoffe des Ceresins eintritt, kommt es hier zu einer bloßen Verteerung. Der Säureteer trennt sich durch sein *spez. Gew.* vom Wachs und setzt sich zu Boden. Durch Auskochen mit Wasser erhält man die noch im Teer massenhaft befindliche Schwefelsäure, andererseits das sog. Asphaltwachs, dessen Ceresingehalt man durch Destillation in Paraffin überführt und als solches gewinnt.

Einen wichtigen Abschluß findet der Werdegang des Ceresins im Vergießen. Dieses darf nicht ohne weiteres im heißen Zustande geschehen, da das Produkt dadurch ein transparentes Aussehen erhält und durch den stattfindenden Krystallisationsvorgang dem Paraffin ähnlich wird. Durch Umschöpfen und ausgiebiges Rühren von Hand oder durch maschinell betriebene Rührvorrichtungen in besonderen Rührbottichen wird die Masse so schnell abgekühlt, daß sie keine Zeit hat zu krystallisieren und sich in amorpher Form ausscheidet. Durch die körnige Beschaffenheit der Masse wird eine Reflektion der Lichtstrahlen und dadurch das opake Aussehen verursacht, das dem Ceresin die wachsähnliche Beschaffenheit verleiht. Bevor der erkaltete Ceresinbrei völlig erstarrt, wird er in emaillierte oder verzinnte Blechformen vergossen. Zur Beschleunigung des Abkühlens stellt man diese Form in Bassins, welche durch Kühlwasser gespeist werden; die nunmehr aus den Formen gelösten Ceresinkuchen, deren Gewicht zwischen 4 und 10 *kg* schwankt, sind dann versandfertig und werden zu diesem Zweck in blaues Papier eingeschlagen; weniger gute Qualitäten verpackt man einfach in Säcke.

Die Preßrückstände aus den Filterpressen sowie die Rückstände der Filtertische wurden früher einfach weggeworfen, obwohl sie nicht weniger als 50% Ceresin enthalten! M. MATSCHEKO war der erste, der mit kaufmännischem Blick die Tragweite des Gedankens erfaßte, durch einen geeigneten Prozeß die enormen Ceresinverluste zu umgehen. Stellte sich das anfangs von ihm angeregte Destillationsverfahren als wenig lukrativ heraus, so brachte er dafür die gesamte Ceresinindustrie durch Anwendung des Extraktionsverfahrens zu einem großen Aufschwung. Als Lösungsmittel benutzte er zunächst nur Benzin; doch hat sich in neuester Zeit eine große Anzahl Extraktionsmittel Eingang verschafft, wie Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und — als besonders bevorzugt — Trichloräthylen. An Konstruktionen für Extraktionsapparate hat es nicht gefehlt, und gerade in der Ceresinindustrie sind mannigfache Systeme in Gebrauch. Die weitaus größte Verbreitung hat die Konstruktion von MERZ gefunden, die sich durch einfache und übersichtliche Form auszeichnet, wenig Platz beansprucht und nicht allzu teuer ist. Eine ähnliche Einrichtung weist der Apparat von WEGELIN und HÜBNER auf, bei dem Destillator und Extraktor voneinander getrennt sind. Diese Konstruktion hat auch den Vorteil, sich zu Batterien vereinigen zu lassen, und kommt dadurch bei Großbetrieben billiger zu stehen (vgl. Extraktion). Bevor man die Preßrückstände in den Extraktor einbringt, muß man sie durch ein aufsaugendes

Mittel wie etwa Sägespäne auflockern, was sofort geschieht, wenn die Preßkohle, noch warm, aus den Filterpressen entfernt wird. Nur durch diesen Kunstgriff gelingt es, eine rasche und vollständige Extraktion herbeizuführen. Die Extraktionsrückstände werden als lästig fortgeworfen, und man hat trotz mancherlei Versuche noch keine rechte Verwendung dafür gefunden. LACH berichtet von beachtenswerten Erfolgen bei Weinstockdüngung.

Nach BELA LACH eignet sich zur Bleiche des Ceresins anstatt der schwarzen Entfärbungspulver sehr gut Frankonit und Tonsil (Moosburger Tonerde), die vor anderen mineralischen Entfärbungsmitteln noch den Vorzug haben, daß sie vor dem Gebrauch nicht geröstet zu werden brauchen. Die Extraktion der Preßrückstände ist bei Verwendung der mineralischen Entfärbungsmittel jedoch etwas schwieriger, was man durch Zusatz einer größeren Menge von Sägespänen beim Extrahieren ausgleichen kann (*Chem.-Ztg.* **1913**, 573).

Für gewisse Zwecke schönt man das Ceresin, sei es, daß man es färbt oder parfümiert, letzteres allerdings wohl nur in der Absicht, das Ceresin als Surrogat für Bienenwachs verkaufen zu können. Als Farbstoffe kommen fast alle fettlöslichen Teerfarbstoffe in Betracht, ebenso manche vegetabilischen Extraktstoffe, wie Curcuma, Orlean, Paprikapulver, Gummigutti.

Um Ceresin zu härten oder um es durch größere Billigkeit marktfähiger zu machen, wird es meistens mit sog. Hilfsstoffen versetzt. Als solche kommen vornehmlich in Betracht: Paraffin, raffiniertes Montanwachs und Japanwachs, schließlich auch das ziemlich teure Carnaubawachs. Sehr häufig ist die Verschneidung des Ceresins mit Paraffin, da Paraffin 4—5mal billiger ist als reines Ceresin und die Verfälschung für den Laien nicht leicht zu entdecken ist.

Ceresinartige Stoffe. Hier sei noch auf die Versuche hingewiesen, um aus Petroleumrückständen harte, erdwachsähnliche Massen zu gewinnen, die sich auf weiße, ceresinartige Körper raffinieren lassen. Nach dem Verfahren von TANNE und OBERLÄNDER (*D. R. P.* 226 136 und 227 334) wird das Ausgangsmaterial mit der gleichen Menge 5—10%iger Lösung von Eisessig in Benzin versetzt und abgekühlt. Die sich dabei abscheidenden festen Kohlenwasserstoffe werden abgepreßt (*Ztschr. angew. Chem.* **1910**, 2346). Die gleichen Autoren suchten denselben Zweck dadurch zu erreichen, daß sie Rückstände von paraffinreichen Erdölen mit der halben bis gleichen Menge Tetrachlorkohlenstoff versetzen (*D. R. P.* 236 050), wobei sich die amorphen Kohlenwasserstoffe abscheiden sollen (*Ztschr. angew. Chem.* **1911**, 1452, 2182). Durch Abblasen der sich aus paraffinhaltigen Rohölen absetzenden Massen (in Amerika b. s. = bull shit wegen ihrer braunen Farbe genannt) mit Dampf und darauffolgendes Filtrieren durch Fullererde kann man weiße, geruchlose, amorphe Kohlenwasserstoffe, allerdings nicht von hohem Schmelzpunkt erhalten. Nach dem *D. R. P.* 284 045 von JAN MYS AZ werden die amorphen Ceresinkohlenwasserstoffe aus Mineralölrückständen dadurch hergestellt, daß man die Rückstände bei höherer Temperatur mit Toluol behandelt, wobei sich beim Erkalten die Ceresinkohlenwasserstoffe abscheiden (*Ztschr. angew. Chem.* **1915**, 336). An Stelle von Toluol verwendete die DEUTSCHE ERDÖL A.-G., Berlin (*D. R. P.* 296 218) ein zwischen 200 und 250° siedendes Destillat, das sie aus dem Schwefligsäureextrakt von leichten Erdöldestillaten erhält (*Ztschr. angew. Chem.* **1917**, 51).

Untersuchung. CHERCHEFFSKY benutzt bei der Analyse von Gemischen von Paraffin und Ceresin hauptsächlich die Feststellung physikalischer Konstanten, wie Löslichkeit, kritische Lösungstemperatur, Trübungspunkt und Brechungsindex (*Ztschr. angew. Chem.* **1911**, 2031; **1912**, 1033). Nach einem Verfahren von GRAEFE ist es möglich, Paraffin von Erdwachs dadurch zu trennen, daß man das zu prüfende Material in Schwefelkohlenstoff löst und unter gewissen Bedingungen mit einer Mischung von Äther und Alkohol fällt (*Chem.-Ztg.* **1903**, Nr. 22). Das Verfahren ist dann später von MARCUSSON und SCHLÜTER zu einem quantitativen ausgebaut worden (*Chem.-Ztg.* **1907**, 348). Nach HOLDE (Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl., 358) eignet sich die Methode der refraktometrischen Prüfung auch zur annähernd quantitativen Bestimmung von Paraffin in Ceresin. Ein Ölgehalt wird dadurch bestimmt, daß man eine Lösung von Ceresin in Chloroform mit Alkohol fällt, absaugt und das Filtrat auf —20° kühlt, dann absaugt und das Filtrat eindampft. Der Rückstand gibt den Ölgehalt. Kolophonium wird durch erschöpfendes Ausziehen mit 70%igem Alkohol bestimmt.

Verwendung. Über die Verwendung des Ceresins ist dasselbe zu sagen, was schon über die Verwertung des Erdwachses selbst ausgeführt ist; doch hat sich durch die Veredlung dieses Produkts natürlich auch die Verwendungsmöglichkeit bedeutend erweitert. Es ist da zu nennen die Herstellung von Kerzen (deren Ceresingehalt allerdings oft durch Paraffin oder Stearin stark zurückgedrängt ist), Ledercreme, Polierpasten, Kunstvaseline; ferner findet es Verwendung als Imprägnier- und Konservierungsmittel, als Matrizenmaterial in der Galvanoplastik. Ferner dient das raffinierte Erdwachs als Surrogat für wertvollere Wachssorten, wie Carnauba- und Bienenwachs, ist aber hier in vielen Fällen durch das raffinierte Montanwachs, das in viel größeren Mengen gewonnen wird (s. Braunkohlenschwelerei), verdrängt worden.

Literatur: J. MUCK, Der Erdwachsbau in Boryslaw. Berlin 1903. – BERLINERBLAU, Das Erdwachs. Braunschweig 1907. – GREGORIUS, Erdwachs, Ceresin, Paraffin und Montanwachs, deren Darstellung und Verwendung. Wien und Leipzig 1908. – B. LACH, Die Ceresinfabrikation. Halle 1911. – The natural hydrocarbons, Gilsonit, Elaterite, Wurtzilite, Grahamite, Ozokerite and others, by RAYMOND B. LADOV, BUREAU OF MINES, Washington. *E. Graefe*

Erg ist die Einheit der Arbeit im absoluten Maßsystem (s. Bd. **I**, 574). *K. Arndt.*

Ergan-, Erganil- und **Erganon-Farbstoffe** (*I. G.*), 1913, sind Farbstoffe für den Baumwolldruck, die ohne Beize bereits durch 5′ dauerndes Dämpfen auf weißer wie auf naphtholierter Ware echt befestigt werden. Sie sind mit Chlorat ätzbar. Im Handel sind folgende Marken:

Ergan-bordeaux BS extra Pulver, -braun 3 RS Pulver, -gelb GS, GS neu, 3 GS Pulver, R 1913; RS Pulver, -marineblau RS 1923; -reinblau BS Pulver, 1925; -rot BBS extra Pulver; RS extra Pulver rotviolett RS extra Pulver, -sogagelb O hochkonz., G 1727, -soga Merah 3 RN.

Erganil-gelb GS Pulver, -orange RS Pulver, -rot GS Pulver.

Erganon-blau BS und 3 GS Pulver; diese können sogar durch eine Passage durch eine 5%ige Lösung von Soda bei 50° während 1′ befestigt werden.

Erganon-grau BS und BBS Pulver, letzteres chlorechter und auch etwas seifen- und lichtechter als ersteres.

Erganon-orange RS, -violett RS Pulver. *Ristenpart.*

Ergopan, Ergotamin, Ergotin, Ergotitrin sind Mutterkornpräparate (s. d.). *Dohrn.*

Ergosterin s. Sterine.

Erika BN (*I. G.*), 1888 von SCHULTZ erfunden, ist der Azofarbstoff aus Dehydrothio-m-xylidin und α-Naphthol-ε-disulfosäure. *D. R. P.* 63951 (*Friedländer* 3, 762). Rotbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol rot löslich, färbt ein licht-, chlor- und säureechtes Rosa auf Baumwolle, Wolle und Seide.

Die Marke GN (*I. G.*) enthält als Azokomponente 2-Naphthol-6,8-disulfosäure. GN ist ein rötlichbraunes Pulver und färbt die tierische Faser dunkler an. Die übrigen Färbeeigenschaften gleichen denen der vorigen Marke. Die Marke 2 GN ist aus Dehydrothio-p-toluidin und 1-Naphthol-3,8-disulfosäure hergestellt.

Erioanthracenfarbstoffe (*Geigy*), licht- und schweißecht und gut gleichfärbend. Hierhin gehören: Erioanthracenbraun BGA, 3 G, R, -cyanin IR und -reinblau B.

Erioätzfarbstoffe (*Geigy*) sind Druckfarbstoffe für Buntätzen mit Zinnsalz. Hierhin gehören Erioätzorange Z und Erioätzrot Z.

Eriochromal-Farbstoffe (*Geigy*), 1913, sind gut gleichfärbende, vorzüglich licht-, walk- und dekaturechte Chromfarbstoffe, die wie die Chromatfarbstoffe (*I. G.*) unter direktem Zusatz von Chromkali (Eriochromalbeize) zu Beginn gefärbt werden können. Im Handel sind:

Eriochromalbraun AEB, EB, G. Eriochromalgrau 5 G, G, R.

Eriochromfarbstoffe (*Geigy*) sind Beizenfarbstoffe, deren direkte Färbung auf Wolle durch Nachchromen echter wird; sie sind also Chromentwicklungsfarbstoffe. Hierhin gehören:

Eriochromazurol B, 1906 von CONZETTI durch Kondensation eines o-halogenierten Benzaldehyds mit o-Kresotinsäure und Oxydation des entstandenen Leukokörpers erhaltener Triphenylmethanfarbstoff. *D. R. P.* 198 909 und 199 943 (*Friedländer* **9**, 201, 204). Braunes Pulver, in Wasser braungelb, in Alkohol schwerer löslich. Das gut gleichfärbende Bordeauxrot geht durch Nachchromen in ein walk-, säure-, schwefel- und pottingechtes reines Blau über.

Eriochromblau S, SB, SR, Orthooxyazofarbstoffe.

Eriochromblauschwarz B, 1904 von SANDMEYER und HAGENBACH erfunden, Azofarbstoff aus 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure und α-Naphthol. *D. R. P.* 181 326 (*Friedländer* 8, 666). Bräunlichschwarzes Pulver, in heißem Wasser schwarzviolett, in Alkohol kirschrot löslich. Die direkte Färbung geht beim Nachchromen in ein echtes Blauschwarz über. Ähnlich verhält sich die Marke G.

Die Marke R entspricht Anthracenblauschwarz BE (Bd. **I**, 465).

Eriochrombordeaux G, BG und B sowie Eriochrombraun R, RH, SB, ST und V sind Orthodihydroxy-Azofarbstoffe und lassen sich auch nach dem Chromatverfahren färben. Eriochrombraun SWN ist ein Azofarbstoff.

Eriochrombrillant-blau AC, RR; -grün G; -violett B.

Eriochromcyanin R, 1906 von CONZETTI erfundener Triphenylmethanfarbstoff. Er entsteht durch Kondensation von Benzaldehyd-o-sulfosäure mit o-Kresotinsäure und Oxydation des Leukokörpers. *D. R. P.* 189 938 (*Friedländer* **9**, 200). Ziegelrotes Pulver, in Wasser rot, in Alkohol orangegelb löslich, färbt Wolle direkt rot, beim Nachchromen alkaliecht blau; auch im Kattundruck mit Chromsalzen verwendet.

Eriochromflavin A, der 1913 von METTLER erfundene Azofarbstoff. Nach *D. R. P.* 278 613 wird o-Chlor-m-aminobenzoesäure diazotiert, mit Salicylsäure gekuppelt und *Cl* durch *OH* ersetzt durch Erhitzen mit Natronlauge unter Zusatz von etwas *Cu* oder *CuO* auf 130–135° (*Fierz*, Farbenchemie **1922**, 151).

Eriochromgelb G, 6 G, S, Azofarbstoffe. Die Marke GS ist säureecht. Die Marke 2 G entspricht Alizaringelb GG.

Eriochromgeranol R, Azofarbstoff.

Eriochromgrau AB, gut gleichfärbender Anthracenfarbstoff. Die Marke PG liefert ein neutrales Grau.

Eriochromgrün H, HK, L, Azofarbstoffe. Die Marke H ist gleich Chromechtgrün G (*Ciba*) und Palatinchromgrün G (*I. G.*) und wird nach *E. P.* 21802 [1910] erhalten, indem p-Nitro-o-amino-phenol diazotiert und mit 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure gekuppelt wird. S. auch *E. P.* 26460 [1912] (*BASF*) und *E. P.* 15064 [1915] (*Ciba*). Die Marke P verändert sich im künstlichen Licht nicht.

Eriochromorange R, Azofarbstoff.

Eriochromphosphin R und RR, 1909, von RICHARD erfundener Azofarbstoff aus p-Nitranilin-o-sulfosäure und Salicylsäure. *D. R. P.* 226 242 (*Friedländer* **10**, 836); in Wasser und Alkohol löslich. Das sehr gut gleichfärbende direkte Gelborange wird beim Nachchromen rotorange; walk-, licht- und pottingecht.

Eriochromrot AW, gut geeignet zum Abtönen.

Die Marke B ist der 1904 von HAGENBACH erfundene Azofarbstoff aus 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Braunrotes Pulver, dessen direkte Färbung rötlich braungelb, nachgechromt karmoisinrot ist.

Die Marke G läßt sich sowohl auf Ansud als auch unter Nachbehandlung mit Kaliumbichromat oder Chromfluorid sowie nach dem Chromatverfahren färben. Die Marke PE ist der Azofarbstoff aus Anthranilsäure und 2-Naphthol-3,6-disulfosäure; sehr lichtecht und gut gleich färbend.

$NaO_3S—$, $HO—$, $—SO_3Na$, $—CO_2Na$, N — N

Eriochromschwarz A und T, 1904 von HAGENBACH entdeckte Azofarbstoffe aus Nitro-1-amino-2-naphthol-4-sulfosäure und β- bzw. α-Naphthol. *D. R. P.* 169 683 (*Friedländer* 8, 673). Bräunlichschwarze, schwach metallglänzende Pulver. Die Marke A färbt ein Dunkelrotbraun, das nachgechromt tiefschwarz wird, die Marke T ein rötliches Schwarz, das nachgechromt blauschwarz wird.

Die Marke E, ein Orthooxyazofarbstoff, läßt sich auch nach dem Chromatverfahren färben; sie läßt Baumwolleffekte ganz, seidene fast weiß. EVT ist ähnlich, nur nicht so lichtecht, FG ist nicht metallempfindlich. M und PB *konz.* ähneln A und T, dagegen sind PV und SR mehr EVT ähnlich.

Eriochromverdon S, von RICHARD 1907 erfundener Disazofarbstoff aus Sulfanilsäure, m-Amino-p-kresol und β-Naphthol. *D. R. P.* 201 377, 224 024, 227 197 (*Friedländer* **9**, 351; **10**, 844, 846). Bronzeglänzendes, schwarzes Pulver, dessen direkte bordeauxrote Färbung beim Nachchromen in Blaugrün übergeht; läßt sich auch nach dem Chromatverfahren und in nicht entkalktem Wasser färben und ist, nach der Chromatmethode gefärbt, nicht metallempfindlich.

OH, $HO—$, $NaO_3S—$, $—N=N—$, $—N=N$, CH_3

Eriochromviolett B, 3B sind Orthooxy-azofarbstoffe. Die Marke 3 B läßt sich auch nach dem Chromatverfahren färben.

Erioechtfarbstoffe (*Geigy*) sind besonders lichtechte, saure Farbstoffe für Wolle. Hierhin gehören:

Erioecht-blau B, R, RR und -brillantblau 3 R, schwach saure Azofarbstoffe; Erioecht-brillant-fuchsin BBL und -violett BR, R; Erioechtcyaningrün E, EN, lassen sich auch nachchromen und auf Chromsud färben; Erioechtcyanin S, SE; Erioechtphloxin 3 BL, BL, Azofarbstoff; Erioechtfuchsin BBL, BL ist gleich Echtsäureviolett A2R (*I. G.*); Erioechtgelb AE; Erioechtorange G; Erioechtrot 4 BL; Erioechtviolett BMS, RMS.

Eriofarbstoffe (*Geigy*) sind saure Wollfarbstoffe. Hierhin gehören:

Erioalizarinblau G, ein o-Dioxy-azo-farbstoff für gechromte Wolle.

Erioazurin B. 3 B ist gleich Azosäureblau B (*I. G.*).

Erioblau, gut gleichfärbend.

Eriocarmin 2 B *konz.* gut gleichfärbender Azofarbstoff.

Eriocyanin A, Triphenylmethanfarbstoff, zuerst 1895 dargestellt durch Kondensation der Tetramethyldiaminobenzhydrolmonosulfosäure mit Dibenzylanilinmono- oder -di-sulfosäure und Oxydation der entstandenen Leukoverbindung. *D. R. P.* 88085 (*Friedländer* 4, 219). Kupferfarbenes Pulver, in Alkohol unlöslich, färbt ein rötliches Blau gut gleich. Ähnlich sind die Marken R, sehr alkali-, bügel-, dekatur- und schwefelecht und B.

$(CH_3)_2N—$, OH, $—C—$, $—N(CH_3)_2$, $—SO_3Na$

$C_6H_5 \cdot CH_2—N—CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$

Erioflavin 3 G ist gleich Echtlichtgelb G (*I. G.*); GE und R sind ähnlich; 3 GNP eignet sich besonders für Lackfällungen.

Erioglaucin A, 1896 von SANDMEYER erfundener Triphenylmethanfarbstoff, entsteht durch Kondensation von Benzaldehyd-o-sulfosäure mit Äthylbenzylanilinsulfosäure, Oxydation der Leukoverbindung und Umwandlung in das saure Ammoniumsalz. *D. R. P.* 89397 (*Friedländer* 4, 184; FIERZ, Farbenchemie **1922**, 156). Dunkelblaues, bronzeglänzendes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, gibt ein alkaliechtes, aber lichtempfindliches, lebhaftes und schwefelechtes Blau auf Wolle und Seide. Eriochlorin ist die Mischung mit Gelb und Violett.

C_2H_5, $N—$, $NH_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$, OH, $—C—$, $—N$, C_2H_5, $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot NH_4$, $—SO_3H$

Erioglaucin supra ist der 1902 von STEINER erfundene Triphenylmethanfarbstoff; er entsteht durch Kondensation von Methylbenzaldehyddisulfosäure mit Diäthylanilin und Oxydation. *D. R. P.* 154 528 (*Friedländer* 7, 108). In Wasser und Alkohol löslich.

$(C_2H_5)_2N—$, OH, $—C—$, $—N(C_2H_5)_2$, $NaO_3S—$, $—CH_3$, SO_3Na

Eriogrenadin B ist gleich Echtsäurefuchsin G.

Eriogrün B, 1899 von HERMANN erfundener Triphenylmethanfarbstoff. *D. R. P.* 108 129, 110 086, 111 506, 169 929 (*Friedländer*, **5**, 196, 199, 198; 8, 195). Licht- und chrombeständig, wasch- und schwefelecht und gut gleichfärbend.

Eriomarineblau CY und SBS, besonders für Damenkonfektion, gut licht-, alkali-, dekatur- und reib- sowie sehr schweißecht.

Eriophloxin 6 G und 2 G sind gleich Amidonaphtholrot 6 B und G; 2 B ist ähnlich; SW läßt Seide weiß und wird beim Nachchromen walkecht veilchenblau.

Eriogelb S.

Eriorubin 2 B ist gleich Azochromblau R; ähnlich sind B und R.

Erioschwarz ASG, 4 BA lassen Baumwolle weiß.

Eriosolidgelb R, nicht metallempfindlich, sehr licht-, alkali-, bügel-, reib-, schweiß- und schwefelecht; mit Hydrosulfit ätzbar; Baumwolleffekte werden nicht angefärbt; ähnlich sind Eriosolid-blau B extra und -rot 3 BL, 4 BL.

Erioviolett B ist gleich Äthylsäureviolett S 4 B. Die Marke RL ist lichtechter.

Erioviridin B ist gleich Benzylgrün B (*Ciba*) (Bd. **II**, 289).

Erucasäure, $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_{11}CO_2H$, krystallisiert in Nadeln aus Alkohol. *Schmelzp.* 34°; Kp_0 179°; Kp_{10} 254,5°; D^{55}_{4} 0,8602. Erucasäure bildet als Glycerid den Hauptbestandteil des Rüböls, aus dem sie leicht durch Verseifung gewonnen werden kann (REIMER und WILL, *B.* **19**, 3320 [1886]; HAUSKNECHT, *A.* **143**, 41 [1867]). Verseift man Rüböl mit alkoholischem Kali, so scheidet sich das Kaliumsalz der Erucasäure ab, aus dem man sie mit Mineralsäure freimacht (LAROCHE und JUILLARD, *F. P.* 536 741 [1920]). Reinigungsverfahren s. auch MEYER und BEER, *Monatsh. Chem.* **33**, 311 [1912]; D. HOLDE und C. WILKE, *Ztschr. angew. Chem.* **35**, 105 [1922]. Sie findet sich ferner im fetten Öl des weißen und schwarzen Senfsamens, des Samens von Tropaeolum majus, des Dorschleberöls u. s. w. Sie ist das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Sajodin, Sabromin, Lipojodin und Elarson (s. Behensäure, Bd. **II**, 161, und Behenolsäure, Bd. **II**, 161). *G. Cohn.*

Ervasin (GOEDECKE & Co., Leipzig), Acetyl-p-kresotinsäure,

$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H.$$

Weiße Krystalle. *Schmelzp.* 140—141°, löslich in organischen Lösungsmitteln, in Wasser schwer löslich. Anwendung als Ersatz für Acetylsalicylsäure. Tabletten zu 0,5 *g*. Ervasin-Calcium in Wasser löslich. *Dohrn.*

Erythren s. Kautschuk, synthetischer.

Erythroltetranitrat (*Merck*), Erythrolnitrat, $C_4H_5O_3(NO_2)_3$, hergestellt durch Nitrieren von Erythrit; farblose Krystalle, *Schmelzp.* 61°, unlöslich in Wasser. Anwendung bei Asthma, Angina pectoris, Herzerkrankungen. *Dohrn.*

Erythrosin (*Geigy*), AGZ, G (*I. G.*), AL, ALP, TB, L (*Durand*) sind saure Pyroninfarbstoffe, die durch Behandeln von Fluorescein mit Jod und Jodsäure oder Chlorjod und Alkali erhalten werden (NÖLTING 1875), wobei Dijodderivate entstehen. Arbeitet man dagegen nach KUSSMAUL (*Schultz*, 6. Aufl. Nr. 592) mit Jod und Alkali, so werden Tetrajodverbindungen erhalten (Bd. **IV**, 436, Formel II [Eosine]). Einige der Erythrosinmarken von *Geigy* sind Eosine, bei deren Herstellung die Phthalsäure durch Di- bzw. Tetrachlorphthalsäure ersetzt wurde (NÖLTING 1876; *Schultz*, 6. Aufl. Nr. 591, 592, 593, 595, 596, 597). Die Marken D besonders rein, I (*I. G.*) sind gleich Eosin J (*I. G.*). Die Verwendung dieser Farbstoffe ist die gleiche wie die der Eosine.

Escalin (VEREINIGTE CHEMISCHE WERKE, Charlottenburg). Mischung von 1 Tl. Glycerin und 2 Tl. feinstem Aluminiumpulver. Anwendung bei Magengeschwüren als Ersatz für Wismutpräparate. Pastillen und Suppositorien (Hämorrhoidalblutungen). *Dohrn.*

Eseridin und **Eserin** s. Physostigmin.

Esparto s. Strohzellstoff.

Essig ist das durch Essiggärung aus weingeisthaltigen Flüssigkeiten oder durch Verdünnen von gereinigter Essigsäure oder Essigessenz mit Wasser gewonnene Erzeugnis oder das Gemisch beider mit einem Gehalt von mindestens 3,5 und höchstens 15 *g* Essigsäure in 100 cm^3.

Gärungsessig ist das ausschließlich durch Essiggärung aus weingeisthaltigen Flüssigkeiten gewonnene Erzeugnis mit einem Gehalt von mindestens 3,5 und höchstens 15 *g* Essigsäure in 100 *cm*³.

Essigessenz ist gereinigte, wasserhaltige Essigsäure mit einem Gehalt von mindestens 50 *g* Essigsäure in 100 *g*.

Weinessig ist Gärungsessig, dessen Maische ausschließlich aus Wein bestanden hat. 50%iger Weinessig ist Gärungsessig, dessen Maische mindestens zur Hälfte aus Wein, zum anderen Teil aus Branntwein bestanden hat; er wird auch durch Verschneiden von mindestens 1 Tl. Weinessig mit 1 Tl. *Branntweinessig* hergestellt. 25%iger Weinessig ist Gärungsessig, dessen Maische mindestens zum 4. Teile aus Wein, im übrigen aus Branntwein bestanden hat; er wird auch durch Verschneiden von mindestens 1 Tl. Weinessig mit 3 Tl. Branntweinessig hergestellt.

Malzessig ist Gärungsessig, dessen Maische ausschließlich aus vergorener Malzwürze mit oder ohne Getreidezusatz bestanden hat. 50%iger Malzessig ist Gärungsessig, dessen Maische mindestens zur Hälfte aus vergorener Malzwürze mit oder ohne Getreidezusatz, zum andern Teile aus Maische oder Essig anderer Art bestanden hat. 25%iger Malzessig ist Gärungsessig, dessen Maische mindestens zum 4. Teile aus vergorener Malzwürze mit oder ohne Getreidezusatz, im übrigen aus Maische oder Essig anderer Art bestanden hat.

Als Essigarten werden insbesondere unterschieden: beim Gärungsessig nach den Rohstoffen des Essigs oder der Essigmaische Branntweinessig (Spritessig, Essigsprit), Weinessig, Fruchtweinessig (Obstweinessig, Beerenweinessig), Bieressig, Malzessig. Kräuteressig (z. B. Estragonessig), Fruchtessig (z. B. Himbeeressig), Gewürzessig und ähnlich bezeichnete Erzeugnisse sind durch Ausziehen von Pflanzenteilen mit Essig oder durch Vermischen von Essig mit Pflanzen- oder Fruchtsäften hergestellte Erzeugnisse. Zuweilen werden die vorstehend genannten Erzeugnisse mit natürlichen Färbungsmitteln gefärbt, auch unter Verwendung von Pflanzenteilen aromatisiert. Essig und Essigessenz mit Kräuter-, Frucht- oder Gewürzgeschmack (z. B. mit Estragongeschmack oder mit Himbeergeschmack) sind unter Verwendung von natürlichen Aromastoffen (z. B. ätherischen Ölen, natürlichen Essenzen) hergestellte Erzeugnisse;

bei Essig jeder Art nach dem Gehalt an Essigsäure: *a)* Speise- oder Tafelessig mit mindestens 3,5 *g* Essigsäure in 100 *cm*³; *b)* Einmachessig mit mindestens 5 *g* Essigsäure in 100 *cm*³; *c)* Doppelessig mit mindestens 7 *g* Essigsäure in 100 *cm*³; *d)* Weinessig mit mindestens 6 *g* Essigsäure in 100 *cm*³; *e)* 50%iger Weinessig und 25%iger Weinessig mit mindestens 5 *g* Essigsäure in 100 *cm*³; *f)* dreifacher Essig mit mindestens 10,5 *g* Essigsäure in 100 *cm*³; *g)* Branntweinessig: Spritessig mit mindestens 3,5 *g* Essigsäure in 100 *cm*³, Essigsprit mit mindestens 10,5 *g* Essigsäure in 100 *cm*³.

Geschichtliches. Im ganzen Altertum, wohl auch noch im frühesten Mittelalter, wurde der Essig (in erster Linie Wein- und Bieressig) meist noch nicht in besonderen Betrieben fabrikmäßig hergestellt, sondern vielfach in den Haushaltungen selbst gewonnen, indem man einfach Wein oder andere alkoholische Flüssigkeiten bei wärmerer Temperatur unter Zutritt der Luft in Gefäßen aufstellte und der Säuerung überließ. Allmählich begann die Entwicklung einer besonderen Industrie. So stand schon Ende des 14. Jahrhunderts die Zunft der Essigsieder in Frankreich in Blüte. In Deutschland wurde Bier- und Weinessig ausschließlich nach dem alten langsamen Verfahren mit ruhenden Maischen erzeugt. In Hessen wurden z. B. die Essigbrauer bereits 1553 mit einer Malzsteuer belegt. Erst später kam das sog. BOERHAAVE-Verfahren, ein Vorgänger des Schnellessigverfahrens, aus Holland zu uns. Der Chemiker GLAUBER berichtet darüber im Jahre 1654; diese holländische Methode wurde von dem holländischen Arzt und Naturwissenschaftler BOERHAAVE (1668–1738) eingehend beschrieben und später irrtümlich nach ihm benannt. Im 18. Jahrhundert tauchte der Branntweinessig auf, der ursprünglich gleichfalls nur nach dem alten Verfahren, später jedoch fast ausschließlich nach dem Schnellessigverfahren fabriziert wurde. Die Erfindung des Schnellessigbildners fällt in die Jahre 1815–1826. JOSEPH SEBASTIAN SCHÜZENBACH kann die Priorität dieser Erfindung in Anspruch nehmen, die für die gesamte deutsche Essigindustrie im Laufe der Zeit von größter Bedeutung geworden ist, wenngleich sich auch andere Fachleute und Zeitgenossen SCHÜZENBACHS, wie WAGENMANN (1832), J. HAM (1824), ferner LEUX, Nürnberg, KASTNER, Halle, und HERMBSTÄDT, Verdienste um die technische Verbesserung des Schnellessigbildners erworben haben.

Die wissenschaftlichen Anschauungen über das Wesen der Essiggärung und über ihre biologischen sowie die chemischen Verhältnisse waren bis zum Ende des 17. Jahrhunderts dunkel und verschwommen. Relativ vernünftige Auffassungen finden sich in den Schriften BOERHAAVES, der bereits die engen Beziehungen zwischen den „Blumen" des Essigs und der Säuerung des Weines vermutete und den Einfluß der Luft richtig erkannte. Der Abbé ROZIER (1786) bewies mit Hilfe einer luftgefüllten Schweinsblase, die er an ein gärendes Essigfaß hermetisch anschloß, daß in der Tat Luft bei der Essiggärung verbraucht wurde. LAVOISIER stellte 1793 als erster die Theorie auf, daß der Sauerstoffgehalt der Luft das wirksame Agens der Säuerung des Weines sei. DÖBEREINER unternahm im Jahre 1822 quantitative Untersuchungen über die rein chemische Seite der Oxydation des Alkohols zu Essigsäure mit Hilfe von Platinmohr, nachdem DAVY schon 1821 die Eigenschaft des letzteren, die Oxydation von Alkohol zu Essigsäure zu bewirken, entdeckt hatte. Von DÖBEREINER stammt die erste Oxydationsgleichung.

Über die Rolle der Essighaut und ihre Beziehung zur sauren Gärung hatten die Forscher zu Anfang des 19. Jahrhunderts irrige Auffassungen. Das Verdienst, die Essigbildung aus alkoholhaltigen organischen Flüssigkeiten zuerst als eine Wirkung der lebenden Zelle, der „Ulvina aceti" richtig erkannt zu haben, gebührt unstreitig dem Botaniker FRIEDRICH TRAUGOTT KÜTZING (1837); doch dauerte es noch geraume Zeit, bis sich diese neuartige Auffassung vom biologischen Wesen der Essiggärung in der wissenschaftlichen Welt Bahn brach. Die chemische Wissenschaft der damaligen

Zeit stand zu sehr unter dem Einfluß der starren Auffassungen von LIEBIG und BERZELIUS, welche beide die Essiggärung als einen Lebensprozeß nicht anerkannten, sondern die Entstehung der Essigsäure aus Alkohol für eine Folgeerscheinung des Plasmazerfalls der toten organischen Materie hielten, die als Katalysator nach Art des Platinschwarzes in den Essigbildnern wirken sollte. Es bedurfte erst der geschickten experimentellen Beweise eines PASTEUR (Études sur le vinaigre, Paris 1868), um den Kampf der Biologen und Chemiker zugunsten der ersteren und der vitalistischen Theorie zu entscheiden. PASTEUR bewies, daß in pasteurisierten Flüssigkeiten auch bei Gegenwart von Luft und eiweißhaltiger Materie an und für sich keinerlei Essiggärung eintrat, daß sie jedoch sofort einsetzte, sobald man eine Spur der „Mycoderma aceti" auf die sterile Flüssigkeit einimpfte.

Es folgt nunmehr eine Periode, die sich hauptsächlich mit der Biologie der Essiggärung beschäftigte. Seitdem W. v. KNIERIEM und ADOLF MAYER 1873 sowie ZOPF die Bakteriennatur der Essigorganismen erkannt hatten, WURM 1880 mehrere Essigbakterienarten aufgefunden und E. CHR. HANSEN als erster 3 Essigbakterien (Bacterium aceti, Bacterium Pasteurianum, Bacterium Kützingianum) in wirklicher Reinzucht isoliert und beschrieben hatte, haben sich später noch eine ganze Reihe von Forschern mit der Morphologie, Biologie und Systematik der Essigbakterien beschäftigt, so BROWN, welcher 1886 das Bacterium xylinum (Schleimessigbakterie) fand, sowie A. ZEIDLER, F. LAFAR, W. SEIFERT, F. ROTHENBACH, W. HENNEBERG, W. BEIJERINCK (1892–1900) und HOYER (1898). W. HENNEBERG hat in den Jahren 1897–1906 eingehend über Essigbakterien gearbeitet und eine Reihe neuer Schnellessig-, Bieressig- und Weinessigbakterien sowie Infektionserreger entdeckt, beschrieben und benannt (vgl. Mykologie, techn.). Die Arbeiten BEIJERINCKs und HOYERs erstrecken sich hauptsächlich auf das physiologische Gebiet der Essiggärung. Aus neuerer Zeit (1909) stammen Veröffentlichungen von PEROLD über Weinessigbakterien und von OSTERWALDER über Milchsäurebildung durch Essigbakterien. Im Jahre 1903 haben E. BUCHNER und J. MEISENHEIMER (*B.* **36**, 634 [1903]) die Alkoholoxydase der Essigbakterien entdeckt, welche in der abgetöteten Bakterienzelle noch nachwirkt und kleine Mengen von Alkohol zu oxydieren vermag. Die physiologisch-chemische Forschung über das Wesen der Essiggärung hat durch diese Beobachtung einen wertvollen Impuls empfangen; wenn auch die Resultate der Versuche vollkommen eindeutig sind, so haben diese doch bisher zu weiteren positiven Erfolgen nicht geführt. Insbesondere ist es nach neueren Versuchen WIELANDs (H. WIELAND und A. BERTHO, *A.* **467**, 95–157 [1928]) nicht gelungen, die Enzyme mittels Toluol, Chloroform, Essigester, Kochsalz sowie durch Einfrieren in flüssiger Luft aus den festen Bakterienzellen freizulegen. Die wahre Gärungsgleichung, die den Oxydationsverlauf in der lebenden Zelle kennzeichnen würde, ist auch heute noch unbekannt. Berücksichtigt man nur das Endergebnis der Oxydation und die von C. NEUBERG und F. F. NORD (*Biochem. Ztschr.* **96**, 158 [1917]) experimentell bewiesene, schon früher aus der Praxis bekannte Tatsache, daß Acetaldehyd als Zwischenprodukt auftritt, so kann man die Essiggärung und die als unerwünschte Begleiterscheinung zuweilen auftretende Überoxydation in folgende einfache Formeln bringen:

$$1.\ 2\,CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + O_2 = 2\,CH_3 \cdot COH + 2\,H_2O.\quad 2.\ 2\,CH_3 \cdot COH + O_2 = 2\,CH_3 \cdot CO_2H.$$

$$3.\ CH_3 \cdot CO_2H + 2\,O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O \text{ (Überoxydation).}$$

An diesen Gleichungen ändert auch die WIELANDsche Theorie der Essiggärung (*B.* **46**, 3864 [1913]) nichts, die, durch einige positive experimentelle Beobachtungen gestützt, mit einem hypothetischen Wasserstoffacceptor arbeitet und die Essiggärung als einen Dehydrierungsprozeß ansieht. WIELAND fand, daß sich Alkohol in Essigsäure umwandeln läßt ohne Gegenwart von Sauerstoff mit Hilfe von Methylenblau oder Chinon, welche beiden Stoffe dabei in ihre Leukoverbindungen übergeführt werden. Die hypothetische Alkoholdehydrase soll dem Alkohol und dem in Hydratform als Zwischenprodukt angenommenen Acetaldehyd Wasserstoff entziehen, der dann mit Hilfe des Sauerstoffs der Luft als Wasserstoffacceptor entfernt wird, während nach der bisher üblichen Auffassung die Alkoholoxydase den Sauerstoff in peroxydartiger Bindung aktiviert und so die Oxydation beschleunigt. Die Experimente sind nicht ganz beweisend, da ja der Prozeß in der lebenden Zelle unter natürlichen Bedingungen ganz anders verlaufen kann als bei Gegenwart von Methylenblau und Chinon.

O. WARBURG bekämpft in der *Biochem. Ztschr.* **142**, 518 [1923] die WIELANDsche Erklärung des biologischen Oxydationsprozesses und vertritt nach wie vor den Standpunkt, daß die bisherige Theorie von der Sauerstoffaktivierung durch Enzymwirkung, analog der Alkoholoxydation zu Essigsäure mittels Platinschwarz, durch die WIELANDsche Feststellung der Reduktion von Chinon oder Methylenblau in keiner Weise berührt wird.

Im Jahre 1926 haben die Arbeiten von C. NEUBERG und F. WINDISCH (*Biochem. Ztschr.* **166**, 454 [1926]) weitere Aufklärung über den mutmaßlichen Verlauf der Essiggärung gebracht. Die von den genannten Forschern entdeckte Tatsache, daß das Zwischenprodukt der Oxydation, Acetaldehyd, sich auch bei O_2-Abwesenheit auf dem Wege der Dismutation in Alkohol und Essigsäure umsetzt und daß diese Umwandlung zum Teil auch bei Gegenwart von Luftsauerstoff eintritt, hat zur Aufstellung des folgenden sog. Pilgerschrittschemas Veranlassung gegeben:

$$CH_3 \cdot COH \begin{cases} \nearrow CH_3 \cdot CO_2H \\ \searrow C_2H_5 \cdot OH \nearrow \end{cases} CH_3 \cdot COH \begin{cases} \nearrow CH_3 \cdot CO_2H \\ \searrow C_2H_5 \cdot OH \nearrow \end{cases} \text{u. s. w.}$$

Die Dismutation von Aldehyden verläuft übrigens in ganz spezifischer Weise bei Anwendung verschiedener Bakterienarten, wie C. NEUBERG und E. SIMON (*Biochem. Ztschr.* **179**, 443 [1926]) und G. BINDER-KOTZBA (*A.* **174**, 448 1926]) berichten. Nach Versuchen der erstgenannten Forscher wird racemischer Methyläthylacetaldehyd durch Bacterium xylinum quantitativ dismutiert zu inaktivem Amylalkohol und inaktiver Valeriansäure; eine geringe asymmetrische Dismutation unter Bildung von lävogyrem Amylalkohol und der entsprechenden Säure findet dagegen statt mit B. ascendens. B. pasteurianum endlich ergibt unter der gleichen Bedingungen rechtsdrehenden Amylalkohol.

β-Oxybuttersäurealdehyd wird nach G. BINDER-KOTZBA in annähernd molekularem Verhältnis zu dem stark optisch aktiven β-Butylenglykol und β-Oxybuttersäure dismutiert.

In einer neuen Arbeit (H. WIELAND und A. BERTHO, *A.* **467**, 95–157 [1928]) hält WIELAND an seiner schon besprochenen Theorie der Essiggärung fest. Er zieht eine Parallele zwischen der H_2 übertragenden Wirkung des Enzyms der Essigbakterien gegenüber Chinon und O_2. Die Dehydrierung ist im ersteren Falle groß, stärker als im letzeren, eine Beobachtung, die WIELAND mit der stärkeren Adsorbierbarkeit des Chinons erklärt. Auch HCN vermag bei Chinon keine so erheblich lähmende Wirkung auf den Dehydrierungsvorgang auszuüben, wie dies bei O_2 der Fall ist. Chinon eignet sich besser zum Nachweis des enzymatischen Prozesses als Methylenblau, weil dieser Farbstoff wohl gleichzeitig eine Schädigung der Essigbakterien bewirkt. Für die Dehydrierung des Acetaldehyds und die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs wurden in der Arbeit weitere experimentelle Beweise erbracht.

WIELAND lehnt im übrigen die NEUBERGsche Theorie der Umwandlung von Acetaldehyd in Essigsäure durch Dismutation ab, da die CANNIZAROsche Umwandlung entgegen den theoretischen Voraussetzungen zu langsam verläuft. Er hält diese enzymatische Reaktion für einen Vorgang von nur untergeordneter Bedeutung.

Rohmaterialien. Für die Herstellung der Maischen werden benötigt: *a)* Alhohol; *b)* Wasser; *c)* Nährstoffe.

a) Alkohol. Der Äthylalkohol wird entweder in reiner destillierter Form oder als Bestandteil der vergorenen Flüssigkeiten direkt verwendet.

Der größte Teil des in Deutschland erzeugten Essigs ist Spritessig; zu seiner Gewinnung dient Rohsprit (meist Kartoffel-, zuweilen auch Melassesprit), der bei einem Alkoholgehalt von 85–86% noch eine Reihe von Nebenbestandteilen, vor allem Fuselöle und Acetaldehyd, enthält, oder Primasprit. (Über Zusammensetzung vgl. Äthylalkohol, Bd. **I**, 726). Essig aus letzterem ist von besonders reinem Geschmack, während das aus Rohsprit erzeugte Produkt einen typischen aromareichen Charakter hat, der von der Oxydation höherer Alkohole und Veresterung der entstandenen Säuren während und nach der Essiggärung herrührt.

Die Nebenbestandteile des Rohspiritus üben im allgemeinen keinen schädlichen Einfluß auf den Oxydationsprozeß bzw. auf die Bakterienentwicklung aus, wenn sie in normal geringen Mengen zugegen sind. Die Erfahrung in der Praxis lehrt allerdings, daß Akklimatisation auch hier, wie bei allen Lebensvorgängen, eine gewisse Rolle spielt, und daß zuweilen Störungen, wenn auch vorübergehender Natur, beim Übergang zu einer geringerwertigen Spiritussorte eintreten können.

Zur Bereitung der sog. Qualitätsessige, wie Weinessig, Rosinenessig, Bier- und Malzessig, Getreide- und Kartoffelessig, Apfelessig, Fruchtessig, Honigessig u. s. w., dienen die entsprechenden alkoholhaltigen, vergorenen Flüssigkeiten, wie Wein, vergorene Rosinenauszüge, Bier, Malzwein, vergorene Getreide- und Kartoffelmaischen, Apfelwein, vergorene andere Früchtsäfte (z. B. Himbeer-, Erdbeersaft), vergorener Honig u. s. w. Diese Rohmaterialien sollen zum Zweck der Klärung gut abgelagert sein; die Lagerung erfolgt, um eine bessere Haltbarkeit der lagernden Säfte zu sichern, in spundvollen Fässern und zweckmäßig unter Zusatz eines kleinen Anteils des fertigen Essigs.

Als Rohstoff zur Weinessigfabrikation dienen zum Teil deutsche Weine, besonders billige Qualitäten, die mit Fabrikationsfehlern (Essigstich, Milchsäurestich u. s. w.) behaftet sind. Vielfach werden aber auch billige Auslandsweine (Südweine) eingeführt, da fehlerhafte, preiswerte Inlandsweine infolge der hochentwickelten Weinkellerbehandlung nur noch schwer zu erhalten sind. Auf alle Fälle muß der verwendete Wein ein Produkt im Sinne des deutschen Weingesetzes sein. Zur Malzessigbereitung, einem Fabrikationszweig, der in Deutschland von untergeordneter, in England dagegen von größter Bedeutung ist, werden aus gut aufgeschlossenem langgewachsenen Malz (Darrmalz) sowie einem Teil ungemälztem Getreide möglichst weitgehend verzuckerte Malzmaischen hergestellt; höchste Alkoholausbeute aus einer bestimmten Menge Maischmaterial ist hierbei Vorbedingung für eine rationelle Arbeitsweise. Vor allem sorgt man dafür, daß beim Maischen eine für die Bildung von vergärbarem Zucker optimale Verzuckerungstemperatur (60–62°) eingehalten wird, und daß in der gärenden Maische noch wirkungskräftige Diastase zur allmählichen Nachverzuckerung der beim Maischprozeß unverzuckert gebliebenen Kohlenhydratanteile zur Verfügung steht. Ähnliche Grundsätze gelten für die eingangs angeführten anderen Essigsorten. In holländischen Essigfabriken werden vor allem Rosinenessige aus vergorenen Rosinenauszügen gewonnen. Das Hauptland der Apfelweinessigbereitung (Zideressig) ist Amerika. Dort dienen auch die wässerigen Auszüge der Preßrückstände der Apfelweinfabrikation als Rohstoff zur Herstellung eines niedrigprozentigen Apfelessigs.

b) Wasser. Das Betriebswasser soll klar, farblos, geruchlos und ohne Bodensatz sein; es soll Eisen nicht oder jedenfalls nur in kleinen Mengen enthalten, da sonst der Essig leicht mißfarbig wird, wenn er aus dem Holz neuer Gefäße oder Späne Gerbstoffverbindungen aufnimmt. Den in Wasser gelösten Salzen kommt

eine gewisse Bedeutung für die Ernährung der Essigbakterien zu; Kalkverbindungen sind in mäßiger Menge erwünscht, unentbehrlich sind Magnesia und Schwefelsäure; Stickstoff in organischer (Eiweißspaltungsprodukte) und anorganischer (Ammoniak und Salpeter) Bindung fördert das Wachstum der Essigbakterien. Es wäre nicht notwendig, ein allzugroßes Gewicht auf die Anwesenheit aller dieser Salze im Betriebswasser zu legen, wenn nicht ein Teil der Schnellessigbetriebe auf Zusatz organischer (natürlicher) Nährstoffe zu den Maischen verzichtete und entweder nur kleine Mengen von Nährsalzen oder überhaupt keine Nährstoffe verwendete. Da nun aber ein Essigbildner bei gleichbleibender Alkoholleistung sich dauernd im Nährstoffgleichgewicht befinden muß und mit dem fertigen Verkaufsessig stets ein bestimmter Prozentsatz an Nährstoffen aus der Fabrik entfernt wird, so müssen im letzteren, allerdings heute sehr seltenen Falle die in den Bildnern lebenden Essigbakterien ihren Nährstoffbedarf im allgemeinen aus den Nährstoffen des Betriebswassers und ihren Kohlenstoffbedarf im besonderen aus dem Alkohol bzw. der Essigsäure selbst decken.

Ein reichlicher Gehalt an Mikroorganismen im Wasser dürfte wohl im allgemeinen auf die Fabrikation ohne schädlichen Einfluß sein und keine Infektionsgefahr in sich bergen, sofern nicht allzu niedrigprozentige Essige erzeugt werden. Die an die hohen Säuregrade im Essigbildner nicht angepaßten Mikroben des Wassers vermögen sich in dem stark sauren Medium kaum zu entwickeln. Das gleiche gilt wohl von zufällig in dem Betriebswasser vorhandenen pathogenen Keimen; man kann also sagen, daß der Gärungsessig ein vollkommen hygienisches Genußmittel ist.

c) Besondere Nährstoffzusätze. Diese zerfallen wieder in organische und anorganische Nährstoffe.

Organische Nährstoffe. Hier ist das besonders in früheren Zeiten in den Schnellessigfabriken als Nährstoff sehr beliebte Bier zu erwähnen, das auch heute noch in kleinen Mengen als Zusatz zur Maische gerne gebraucht wird. Bier enthält alle wesentlichen, der Vermehrung der Bakterien dienenden Nährstoffe und trägt außerdem zur Aromabildung des Essigs bei. Dasselbe gilt von Malzauszügen, von Rosinen-, Datteln- und Johannisbrot-Abkochungen; Rübenzucker oder Melassesirup sind gleichfalls geeignet zur Fabrikation, besonders wenn man ihrem Mangel an geeigneten Stickstoffverbindungen und Phosphaten durch Zusatz von Ammoniumphosphat Rechnung trägt. Rohrzucker und Traubenzucker, letzterer in Form von Stärkezucker oder Capillärsirup, sind in Spritessigfabriken allgemein gebräuchlich; sie sind jedoch ohne gleichzeitigen Zusatz von Nährsalzen zur Maische zur Bakterienernährung nicht ausreichend, wenn nicht das Betriebswasser die obenerwähnte günstige chemische Zusammensetzung besitzt. Die Sirupe, in Mengen von 1—3 *kg* pro 100 *l* reinen Alkohols der starken Maische zugesetzt, dienen lediglich dem Kohlenstoffbedarf der Essigbakterien, der übrigens, wenn gleich auf Kosten der guten Leistung, aus dem Alkohol bzw. der Essigsäure der Maische auch gedeckt werden kann. Zu reichliche Kohlehydratgaben haben den Nachteil, daß sie der allzustarken Entwicklung von Schleimessigbakterien (Bacterium xylinum) und Essigälchen Vorschub leisten.

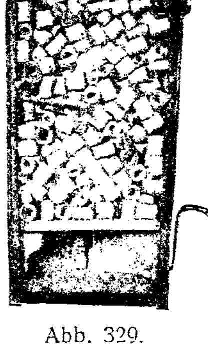
Anorganische Nährstoffe. Der weitaus größte Teil aller modernen Spritessigfabriken gebraucht anorganische Salze zur Ernährung der Essigbakterien. In erster Linie sind verwendbar die sauren Phosphate des Ammoniums, Kaliums und Natriums, ferner Ammonium- und Magnesiumsulfat. Man verwendet etwa 50—150 *g* Nährsalzgemisch auf 100 *l* reinen Alkohols.

Seit Jahren werden Nährsalzgemische in den Handel gebracht. Die Versuchsanstalt der Essigfabrikanten im Institut für Gärungsgewerbe zu Berlin hat hierin insofern vorbildlich gewirkt, als sie auf Grund der Analysen von Betriebswässern für jede Essigfabrik besonders passende Gemische zusammenstellen läßt. Die den Betriebswässern fehlenden anorganischen Salze werden diesen Gemischen zugefügt.

Verfahren der Essiggewinnung. Für die Gewinnung von Gärungsessig kommen hauptsächlich: 1. das Schnellessig-Verfahren, 2. das Orleans-Verfahren, 3. das PASTEUR-Verfahren, 4. das BOERHAAVE-Verfahren, 5. das Drehbildner-Verfahren nach MICHAELIS, 6. das Rundpump- oder englische Generator-Verfahren in Betracht.

Nach dem zweiten und dritten Verfahren werden die in Ruhe befindlichen Maischen in Kufen oder Fässern ohne Füllstoffe versäuert, wobei sich die Essigbakterien in Form von Decken ansiedeln. Bei den übrigen Verfahren werden dagegen die Maischen über Bildner, die mit Füllstoffen, z. B. Holzspänen, gefüllt sind, gegossen; die Maischen sind in Bewegung, und die Bakterien siedeln sich lose an den Spänen an.

Schnellessigverfahren. Während nur noch ein verschwindend kleiner Prozentsatz der deutschen Essigfabriken Essig nach dem alten, langsamen Orleansverfahren erzeugt, ist die Mehrzahl von ihnen schon seit langem zur Schnellessigfabrikation auf Essigbildnern übergegangen. Nach diesem sog. deutschen Verfahren läßt man mit Wasser verdünnten Alkohol, dem die nötigen Mengen von Nährstoffen zugesetzt werden und der außerdem einen schwankenden Anteil fertigen Essigs enthält, über Standfässer fließen, die mit porösem Füllmaterial, meist Buchenholzspänen, gefüllt sind. Auf dem Wege durch diese Bildner wird der Alkohol der Maische durch die Oxydationstätigkeit der auf den Füllstoffen in großer Menge wachsenden Essigbakterien in Essigsäure umgewandelt; die Maische fließt unten aus dem Bildner als fertiger Essig ab. Die Begießung der Apparate erfolgt entweder durch Arbeiter mit der Hand oder auf automatischem Wege.


Abb. 329. Essigbildner.

Bau und Einrichtung der Essigbildner (Abb. 329). Schnellessigapparate sind in allen erdenklichen Größen von 1,50—12 *m* Höhe in den Fabriken anzutreffen. Der Durchmesser der Apparate schwankt zwischen 0,8 und mehreren Metern. Der Form nach unterscheidet man Essigbildner mit bauchiger Erweiterung in der Mitte — vielfach dienen hierzu größere Wein- oder Bierfässer — und sog. Essigständer oder Essigstanden, die aus graden Stäben gebaut werden und eine nach unten sich konisch verjüngende Form zeigen. Ein normaler Rundbildner hat z. B. bei einer Höhe von 2,50 *m* einen oberen Durchmesser von 1 *m* und einen unteren von 0,9 *m*. Seit den letzten Jahrzehnten werden auch Apparate mit 4eckigem Querschnitt, sog. Kastenbildner, mit Erfolg gebaut.

Eichenholz verdient wegen seiner Dauerhaftigkeit, Lärchen- und Pitchpineholz wegen des Harzreichtums und der damit in Zusammenhang stehenden erschwerten Durchlässigkeit den Vorzug vor anderen leichteren Holzarten, wie Kiefern- und Tannenholz. Der Verwendung der letzteren steht jedoch nichts im Wege, wenn man durch gründliche Imprägnierung der Innen- und Außenwandungen der Bildner mit paraffin- oder pechartigen Massen, z. B. „Ventur“, einem Gemisch beider mit besonderen Zusätzen, die Durchlässigkeit des Holzes aufhebt oder wenigstens herabsetzt.

Die Stärke der Bildnerwandungen schwankt je nach der Größe zwischen 3 und 6 *cm*. Man baut die Apparate der Länge nach entweder aus einem Stück oder setzt sie aus 2 und mehr übereinander ruhenden Teilstücken zusammen. Die Holzstäbe der Bildner werden durch starke, mit Rostschutzmitteln auf der Innen- und Außenseite versehene, auch verzinnte Eisenbänder oder Reifen aus säurefestem KRUPPschen V2A-Stahl zusammengehalten; zuweilen verwendet man auch durch Metallschrauben zusammengehaltene Holzbänder. Es ist vorteilhaft, in den unteren Teil der Essigbildner, etwa 20—30 *cm* über dem Boden, einen Lattenrost einzubauen; der unter diesem befindliche Raum dient als Essigsammelbehälter und begünstigt die gleichmäßige Verteilung der in diesen Raum durch die Zuglöcher eintretenden Luft. Vom Lattenrost ab aufwärts sind die Bildner mit Füllmaterial bis oben angefüllt.

Füllstoffe. An die Füllstoffe der Essigbildner sind folgende Anforderungen zu stellen: sie müssen auf kleinstem Raum eine möglichst große Oberfläche besitzen und porös sein, d. h. ein gewisses Quantum Flüssigkeit in sich aufsaugen können; ferner müssen sie die nötige Widerstandsfähigkeit gegen Essig und Alkohol besitzen und ihre Form bzw. Elastizität lange Zeit bewahren; sie dürfen sich im Laufe der Zeit nicht zu undurchlässigen Nestern und Klumpen zusammensetzen. Diese Bedingungen erfüllen mehr oder weniger: Rotbuchenholzspäne, Holzkohle, Koks oder Bimsstein in haselnußgroßen Stücken, Korke, Holzklötze, dünne Holzplatten, mit und ohne Überzug gewebter Stoffe, Maiskolben, Reisigbündel, Weinreben und Traubenkämme u. s. w. Die überwiegende Mehrzahl aller deutschen Essigbildner ist mit Buchenholzspänen ausgerüstet, die auf besonderen Hobelmaschinen eigens zur Verwendung in Essigfabriken angefertigt werden. Ein guter Hobelspan besitzt eine rauhe, etwas gewellte, reich gezahnte Oberfläche, auf welcher sich die Bakterien gut festsetzen können. Die Rollung des Spanes darf nicht zu lose oder zu fest sein. Die Luft muß

ungehindert zwischen den Windungen der Späne hindurchstreichen können. Von Bedeutung ist die Elastizität und Zähigkeit des Holzes. Eine gute Spanfüllung kann zur Not 30, 40, ja 50 Jahre in ein und demselben Bildner ihren Zweck erfüllen. Pro 1 m^3 Rauminhalt rechnet man je nach dem *spez. Gew.* bzw. der Rollung der Späne 180–200 *kg*, mithin auf einen normalen Rundbildner von 2,50 *m* Höhe und 1 *m* mittlerem Durchmesser = 1,5 m^3 Rauminhalt 270–300 *kg* lufttrockene neue Späne.

Dem Abschluß der porösen Füllung nach oben dient bei Handaufguß, seltener bei automatischem Betriebe ein vollkommen horizontal ruhender Siebboden aus Holz, säurefestem Steinzeug oder einer Schieferplatte, der in einer Höhe von etwa 20 *cm* von oben auf seitlich in der Wand befestigten Zapfen ruht oder als Boden eines selbständigen Aufsatzteiles, des sog. Prenkenaufsatzes, in einen Falz des oberen Bildnerrandes eingesetzt ist. Eine passende Weite für die Siebbödenlöcher ist 6–8 *mm*. Die Löcher sind in gleichmäßigen Abständen von 5–10 *cm* auf dem Siebboden verteilt; sie sollen möglichst glatte ausgebrannte Ränder besitzen zur Vermeidung von Verschleimungen und Verstopfungen. Viele Fabrikanten bedecken den Siebboden mit einem Tuch aus grobem Jutesackstoff, um ein allzu rasches Versickern der Aufgußflüssigkeit durch den Siebboden zu verhindern und dadurch eine gleichmäßigere Gußverteilung zu erreichen. Der Essigbildner ist nach oben durch einen wohl imprägnierten und gut gedichteten Deckel verschlossen, der nur eine größere Öffnung mit Deckel zum Eingießen der Maische und ferner ein Luftabzugsloch besitzt. Weitere Luftlöcher befinden sich zum Zweck des Lufteintritts im unteren, zuweilen auch noch im mittleren Teil des Bildners.

Etwa 70 *cm* unterhalb des Siebbodens ist ein Winkelthermometer angebracht, das etwa 15 *cm* tief in den Essigbildner hineinragt und die Temperatur im Innern abzulesen gestattet. Am Boden des Essigsammelraums befindet sich seitlich ein Ablaufhahn oder ein schwanenhalsförmig gebogenes, in paraffinierter Korkführung drehbares Glasrohr zum Ablassen des Essigs.

In neuester Zeit sind auch Essigbildner, die an Stelle des porösen Holzes ganz aus säurebeständigem, für Flüssigkeit nicht durchlässigem, glasiertem Steinzeug hergestellt sind, mit gutem Erfolge trotz ihres höheren Preises in vielen Essigfabriken eingeführt worden. Man hat auch versucht, Rundbildner aus einzelnen Betonringen zu errichten, die man innen und außen mit Venturmasse säurefest imprägniert (P. NIKOLAISEN, Kiel).

Kastenbildner. Essigapparate mit quadratischem Querschnitt sind seit den Achtzigerjahren des vorigen Jahrhunderts in der Essigindustrie aufgetaucht. Kastenbildner wurden von H. HELLER, Offenbach, von J. LENZE in Unna in Westfalen, von H. POPPER in Prag, von CLASING & GILSDORF in Paderborn, von der VERSUCHSANSTALT DER ESSIGFABRIKANTEN im Institut für Gärungsgewerbe zu Berlin, ferner von P. NIKOLAISEN, Kiel (MÖLLGARDS Langbildner), erbaut. Die aus einzelnen Brettern zusammengenuteten Bildnerwände werden durch starke Holzbalkenrahmen zusammengehalten. Als Essigsammelraum dient die sog. Wanne. Im übrigen tragen die Bildner gleichfalls Lattenrost und Siebboden und sind wie normale Rundbildner mit porösem Material angefüllt.

Der POPPERsche Kolonnenapparat (Abb. 330) ist durch eine Anzahl Scheidewände in einzelne Kammern zerlegt; diese Konstruktion soll eine ev. Infektionsübertragung von einer Stelle der Späne auf den ganzen Bildner verhindern und infolge der gesonderten Trennung und Bedienung der einzelnen Kammern eine besonders gute Verteilung des Essiggutes im Innern der Späne gewährleisten. (Größe des Bildners im Grundriß 5,5 × 2,25 *m*, Höhe 2,25–2,50 *m*.) Der Kastenbildner der VERSUCHSANSTALT DER ESSIGFABRIKANTEN, dessen Vorderwand herausnehmbar ist, trägt in seinem Innern sechs mit Lattenböden versehene, mit Spänen gefüllte, herausziehbare Schubladen. Die betreffende Konstruktion dient wissenschaftlichen Beobachtungszwecken. Einzelne Kästen können ausgewechselt, durch neue ergänzt und zum Zweck der Einsäuerung anderer Essigbildner versendet werden, wobei die bakterienreichen Späne den sonst üblichen Einsäuerungsessig ergänzen. Der erwähnte Langbildner entspricht in seiner Breite und Höhe etwa den Dimensionen eines Normalbildners, während er bei etwa 10 *m* Lange eine entsprechende Anzahl derartiger Rundbildner in bezug auf Raumbeanspruchung und Leistung zu ersetzen vermag. Die Wanne wird zweckmäßig in Quadrate von je 1 m^2 geteilt, die im Interesse der notwendigen individuellen Bedienung getrennten Ablauf besitzen.

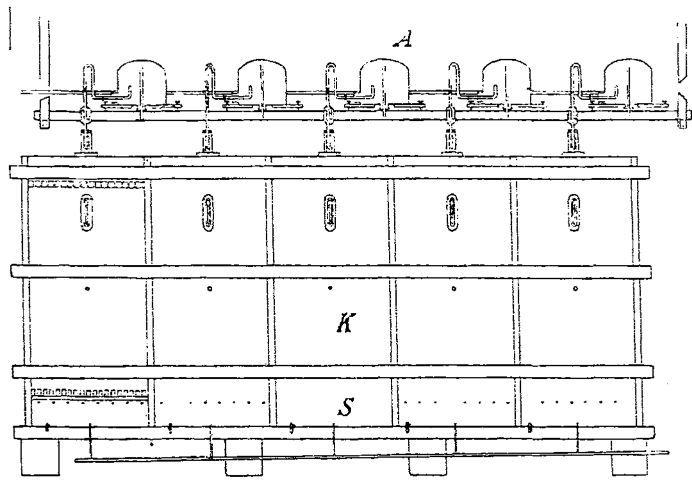


Abb. 330. Kolonnenbildner und Aufgußsystem von POPPER, Prag.

Man rühmt den Kammerapparaten vor allem Raumersparnis und gute Übersichtlichkeit nach. Verbilligung der Herstellungskosten, auch infolge der Verwendbarkeit einfacherer Holzarten, wie Kiefern- und Tannenholz, und Vermeidung jeglicher Eisenteile sind weitere Vorzüge. Als Nachteile werden angegeben die Möglichkeit zu starker Erwärmung der innersten Spanschichten über das den Bakterien zuträgliche Temperaturoptimum

hinaus infolge der relativ geringen Wärmeausstrahlung der großen Bildner – dieser prinzipielle Übelstand ist bei dem nur 1 *m* breiten Langbildner so gut wie beseitigt –, ferner leichtes Undichtwerden der Bildnerwände und vor allem der Sammelwanne, endlich die Schwierigkeit einer gleichmäßigen Maischeverteilung, erhöhte Möglichkeit einer Infektionsübertragung und im Vergleich zu kleineren Bildnertypen eine relativ geringere Leistungsfähigkeit. Diese Einwände sind zum Teil nicht unberechtigt, zum Teil allerdings nicht stichhaltig. Im großen und ganzen haben sich die Kastenapparate bisher in der Gärungsessigindustrie bewährt.

Großraumbildner. Meisterwerke des modernen Betonbaues sind die von H. FRINGS in Bonn zuerst konstruierten sog. Großraumbildner. Sie wurden bisher in zum Teil großen Dimensionen von 6 × 8 *m* Grundfläche und bis zu 9 *m* Höhe aus Beton erbaut. In ihrem unteren Teil, der als Sammelraum für die Maische dient, sind sie mit Kacheln ausgekleidet, die in säurefester Zementmasse verlegt werden. Die Innenwände des Späneraums dagegen sowie die Betondecke sind mit 4 *mm* dicker Asphaltmasse zum Schutze des Betons versehen. Im Innern befinden sich auf Balkenlagern bis zu 300 m^3 Späne, welche durch ein darüber angebrachtes feststehendes Verteilungssystem aus Glasröhren springbrunnenartig mit Maische berieselt werden. Die Großraumbildner sind in erster Linie zur Bedienung nach dem Rundpumpverfahren eingerichtet, können aber auch nach dem SCHÜZENBACH-Verfahren berieselt werden. Im ersten Falle wird eine große Maischemenge von vielen 1000 *l* so oft und immer wieder mit Hilfe einer Pumpe, durch Schaltuhr reguliert, auf die Späne zurückgepumpt, bis sie schließlich nach vielen Tagen oder Wochen ganz in Essig umgewandelt ist, ein Verfahren, das in England fast ausschließlich zur Malzessigbereitung auf Generatoren angewendet wird, sich jedoch nur für groß dimensionierte Apparate eignet.

Die Tagesleistungen dieser großen Bildner sind, bezogen auf den Kubikmeter Füllstoff, relativ gering, u. zw. hauptsächlich infolge der verhältnismäßig beschränkten Wärmeausstrahlungsmöglichkeit der Bildneroberfläche. Wenn die Großraumbildner auch bisher infolge ihrer hohen Anschaffungskosten und des durch die Notwendigkeit einer absolut dichten, säurefesten Bauart bedingten Unsicherheitsfaktors noch keinen größeren Eingang in die Industrie gefunden haben, so waren sie doch für die allgemeinere Erkenntnis der früher nur theoretisch bekannten wärmetechnischen Tatsachen von Wert. Man hat einzusehen gelernt, daß die Oxydationsleistung beim Essigbildner in erster Linie abhängig ist von der Fähigkeit, die erzeugte Wärme nach außen abzuführen, um bakterienschädigende Wärmestauungen zu vermeiden.

Einsäuerung der Essigbildner. Mit Spänen neu gefüllte Essigbildner müssen vor Beginn der Fabrikation zunächst eingesäuert werden. Dies wird dadurch erreicht, daß man frischen Ablaufessig guter, im Vollbetrieb befindlicher Essigapparate in periodischen Güssen so lange auf die betreffenden Bildner aufgießt, bis die ablaufende Flüssigkeit annähernd denselben Säuregehalt wie der aufgegebene Essig besitzt. Der Einsäuerungsessig soll ebenso stark sein, wie der Essig, den man beim späteren Betrieb zu erzeugen wünscht. Durch das in den neuen Spänen vorhandene Wasser erleiden die ersten Anteile des Ablaufs eine starke Verdünnung. Erst mit zunehmender Verdrängung des Wassers aus den Spänen nimmt bei dauernd frischem Aufguß allmählich der Säuregehalt des Ablaufessigs zu, um nach einigen Tagen allmählich ein konstantes Säuremaximum zu erreichen. Durch Versuche wurde festgestellt, daß ein Bildner von 1,5 m^3 Fassungsraum in 360–370 *kg* nassen, von Essig durchtränkten Spänen etwa 40 *kg* reine Essigsäure in Form von 10,5%igem Essig aufgespeichert hatte. Es ist dies gleichsam ein Betriebskapital, das dauernd im Bildner zurückbleibt. Die Einsäuerung bezweckt, dem neuen Bildner mit dem Ablaufessig anderer Bildner einerseits die zum späteren Betriebe notwendigen Essigbakterien zuzuführen und andererseits den Bildner so schnell wie möglich auf eine Säurehöhe zu bringen, die eine Infektionsgefahr durch minderwertige andere Organismen ausschließt. Nur die an hohe Säureprozente angepaßten betriebskräftigen Essigbakterienarten, die aus leistungsfähigen Bildnern stammen müssen, sollen zur Entwicklung kommen (Prinzip der natürlichen Reinzucht nach M. DELBRÜCK). Die Einsäuerung erfolgt bei geschlossenen Zuglöchern, da Luftzug Betriebsstörungen durch Überoxydation zur Folge haben kann.

Die Einsäuerung neuer Bildner kann auch, falls der Betrieb nach dem Reinzuchtverfahren eingeleitet und geführt werden soll, mit sterilisiertem, d. h. auf etwa 60–70° kurze Zeit erwärmtem Essig vorgenommen werden. Man muß aber in diesem Falle noch für eine besondere Bakterienzufuhr sorgen durch Zugabe von Reinzucht-Essigbakterienkulturen oder Bakterienspänen aus Reinzuchtbildnern, wenn man nicht den einfacheren Weg einschlägt, die Einsäuerung direkt mit Ablauf von Reinzuchtbildnern vorzunehmen. In beiden Fällen ist es ratsam, die neuen Bildner wie die Essigspäne vorher mit heißem hochprozentigen Essig zu sterilisieren.

Beginn der Essiggärung in den Bildnern. Die Vermehrung und Lebenstätigkeit der Bakterien in den neu eingesäuerten Bildnern setzt in dem Augenblick ein, wo die hierzu notwendigen Faktoren, Wärme, Luft, Alkohol und Nährstoffe den durch den Einsäuerungsessig in die Bildner eingeführten Essigbakterien zu Gebote stehen. Noch während der Einsäuerung und nach ihrer Beendigung müssen daher zur Anregung dieser Entwicklung kleine Mengen von alkohol- und nährstoffhaltiger Maische aufgegeben werden. Durch die ersten Äußerungen vitaler Energie in den Bildnern wird Wärme erzeugt; die Temperatur im Innern erhebt sich über die Außentemperatur; mit steigender Erwärmung der Bildner setzt eine Luftströmung in den Spänen ein; die warme Bildnerluft dehnt sich aus, wird leichter, steigt infolgedessen in die Höhe und tritt durch die Abzugslöcher ins Freie hinaus, während beständig frische Luft durch die unteren Einzugsöffnungen in die Bildner nachströmt. Die Bakterienentwicklung ist anfangs sehr intensiv. Sie wird begünstigt durch einen niedrigen Alkohol- und Säuregehalt der Späne, ferner durch die den Bakterien zur Verfügung stehende große Oberfläche der Späne und durch die in diesen enthaltenen organischen Nährstoffe. Der Fabrikant trägt dieser allmählich einsetzenden, mehr und mehr zunehmenden Bakterienvermehrung und der damit verbundenen Erhöhung der Oxydationstätigkeit dadurch Rechnung, daß er mit kleinen Maischegaben von 5—10 *l* pro Tag und Bildner beginnt und sie allmählich im Laufe von Wochen auf 20, 30 und 40 *l* steigert. Genaue Temperaturbeobachtungen und Analysen des Ablaufessigs auf Alkohol- und Säuregehalt sind täglich, wenigstens anfangs, unbedingt nötig. Ein Beweis für richtige Betriebsweise ist es, wenn die gegenüber der Außenluft erhöhte Innentemperatur stets gleich bleibt oder sich noch erhöht und der Alkoholgehalt im Ablaufessig 0,3—0,5 % nicht überschreitet, wenn endlich die Säure des Ablaufessigs keinen Rückgang, sondern eher eine Zunahme erfährt. Temperaturfall und Auftreten größerer Alkoholmengen im Ablauf dagegen deuten auf Überanstrengung hin und können durch vorläufige Verminderung der Maischegaben behoben werden.

a) Die Spritessigfabrikation auf einem Bildner im Handbetrieb mit Rückgüssen.

In der „im Handaufguß“ bedienten Schnellessigfabrik beginnt am Morgen die Arbeit damit, daß der während der nächtlichen Arbeitspause von den essiggetränkten Spänen abgetropfte Essig aus dem Sammelraum abgelassen und mit Gußkübeln von 10—12 *l* Inhalt in die Bildner zurückgegossen wird. Der Fabrikant bezweckt damit, den Spänen der Bildner die normalen Flüssigkeitsmengen wiederzugeben, die sie während der Nacht eingebüßt haben. Ein großer Teil dieses ersten Aufgußessigs wird von den Spänen zurückgehalten. Der Rest fließt durch sie hindurch und sammelt sich im Verlauf der nächsten 1—2^h wieder unten im Bildner an. Dieses Quantum wird hierauf abgelassen und als fertiges Produkt auf Lager gegeben. $1^1/_2$—2^h nach dem ersten Rückguß erhalten die Bildner den zweiten Aufguß, dieses Mal jedoch an Stelle des Ablaufessigs etwa 10—12 *l* der sog. leichten Maische, des Ausgangsmaterials für den neuen Essig. Die letztere wird aus der nach den Vorschriften der Steuerbehörde mit Essig denaturierten sog. „starken Maische“ (Denaturat mit etwa 33 % Alkoholgehalt) durch Verdünnung mit Wasser hergestellt. Nach weiteren $1^1/_2$—2^h erfolgt der dritte Guß, ein zweiter Rückguß des inzwischen wieder nach dem Essigsammelraum abgetropften Essigs u. s. w. So werden unter normalen Betriebsverhältnissen, d. h. bei Fabrikation eines 10 %igen Essigs, auf Bildner normaler Größe und Leistung meist 6—8 Maischegüsse im Wechsel mit Rückgüssen pro Arbeitstag aufgegossen. Maßgebend für die Zahl und Größe der Güsse sind die Dimensionen und die jeweiligen Leistungen der Bildner.

Während die Essigrückgüsse den Zweck haben, die für das Bakterienleben auf den Spänen notwendigen Flüssigkeitsmengen in ständigem Umlauf zu halten,

dienen die Maischegüsse der Neubildung von Essig, u. zw. wird täglich ein der aufgegebenen Maischemenge entsprechendes Quantum fertigen Essigs dem Bildner entnommen, so daß die im Umlauf befindliche Flüssigkeitsmenge stets gleich bleibt.

Diffusionsvorgänge in den Essigbildnern. In den Spänen der Schnellessigapparate spielen sich während der Fabrikation osmotische Erscheinungen zwischen der in den Spänen aufgesaugten und der über sie rieselnden Flüssigkeit ab. Dafür ein Beispiel: Ein Essigbildner, dessen Späne mit 10%igem Essig durchtränkt sind, erhält einen Maischeguß von 10%iger Alkoholmaische; während diese von Schicht zu Schicht nach unten sickert, findet ein fortwährender Austausch des Alkohols der Maische gegen die Essigsäure in den Spänen statt. Die letzteren nehmen Alkohol auf und geben dafür Essigsäure an die Maische ab; diese wird dabei immer alkoholärmer und essigsäurereicher und läuft schließlich unten als Essig ab, während der Alkoholgehalt der Späne in der Richtung von oben nach unten ab-, ihr Säuregehalt entsprechend zunimmt, u. zw. so, daß die Summe der Alkohol- und Säureprozente stets die Zahl 10 ergibt.

Gesetzt den Fall, es fände nun eine Zeitlang keine Oxydation des in den Spänen sich ansammelnden Alkohols durch die Essigbakterien statt, so würde dennoch erst nach einer mehr oder minder großen Anzahl von Maischegüssen nach und nach etwas Alkohol im Ablauf zum Vorschein kommen. Aus demselben Grunde wird ganz allgemein jede Veränderung in der chemischen Zusammensetzung der aufgegebenen Flüssigkeit, z. B. jede prozentuale Erniedrigung oder Erhöhung ihres Säure- bzw. des Alkoholgehalts sich nicht sofort in einer entsprechenden Veränderung der Zusammensetzung des Ablaufs geltend machen, sondern es wird stets eine bestimmte Zeit, mehrere Tage, verstreichen müssen bis zum Eintritt der entsprechenden Veränderung im Ablauf; die Verzögerung ist abhängig von dem Fassungsraum der Bildner, von der Spanmasse, von der Aufsaugungsfähigkeit der Späne, von der Flüssigkeitsmenge im Bildner, von der Zahl und Größe der Aufgüsse und endlich von dem Grade der prozentualen Veränderung des Aufgusses. Kehren wir zu unserem Beispiel vom Handbetrieb mit Rückguß und Maische zurück, so ergibt sich aus dem Gesagten, daß der täglich mehrmals eintretende Wechsel von Maische- und Essigaufgüssen nicht etwa eine jedesmalige Veränderung in der Zusammensetzung des Ablaufs der verschiedenen Tageszeiten zur Folge hat, sondern daß der Essig stets mit annähernd gleichem Prozentgehalt vom Bildner abläuft; es ist daher praktisch gleichgültig, ob man alkoholhaltige Maische und fertigen Rückgußessig vermischt und diese Kombination aufgibt, oder ob man Maische und Rückguß abwechselnd aufeinander folgen läßt, da eben durch Diffusion eine gleichmäßige Vermischung der Güsse in den Spänen stattfindet.

b) Der Mehrbildnerbetrieb mit Maische und Rückgüssen.

Auf normalen Essigbildnern von 2,50 *m* Höhe und 1 *m* Durchmesser werden in Deutschland meist Alkoholessige von 8 bis 11% Säure gewonnen. Die entsprechenden Handbetriebsmaischen haben etwa 8 bis 11% Alkohol + 1 bis 1½% Essigsäure (letztere aus dem Denaturierungsessig stammend); auf kleineren Bildnern werden im allgemeinen niedrigerprozentige, auf größeren höherprozentige Essige hergestellt. Jedenfalls gelingt es aus rein betriebstechnischen wie aus biologischen Gründen nur schwer, über einen bestimmten, mit der Größe der Bildner im Zusammenhang stehenden Prozentgehalt hinauszukommen. Von alters her hat sich daher in den Essigfabriken, welche höherprozentige Produkte erzeugen wollten, der Brauch bewährt, mehrere Essigbildner zusammen, d. h. zu einer Gruppe vereinigt, arbeiten zu lassen.

Auf dem ersten Bildner, dem sog. A-Bildner, wird nur niedrigprozentiger Essig (z. B. bis 10%), auf dem zweiten, dem B-Bildner, höherprozentiger Essig (z. B. bis 12%), auf dem dritten und vierten, dem C- und D-Bildner, werden höchstprozentige Essige bis zu 15% erzeugt. Man spricht von einem „2-Bildner-System", wenn man den Betrieb auf A- und B-Bildnern, von einem „3- und 4-Bildner-System", wenn man ihn in Gruppen von je 3 bzw. 4 Bildnern durchführt. Bei diesem Gruppenbildnerbetrieb erhalten nur die A-Bildner die eigentliche „leichte Maische", auf die B-Bildner dagegen wird an Stelle von Maische der Ablauf von A, den man im A-Bildner-System auf Lager geben würde, meist verstärkt durch einen Alkoholzusatz in Form von ½—1½% Denaturat gegeben; den C- und D-Bildnern endlich führt man in derselben Weise den B- und C-Ablauf, wiederum verstärkt mit kleinen Mengen von Denaturat, zu. Außer diesen Verstärkungsgüssen erhalten alle Bildner wie gewöhnlich Rückgüsse vom eigenen Ablaufessig.

Bei den Mehrbildnersystemen ist vielfach noch eine dritte Aufgußmethode gebräuchlich, der sog. Kreuzguß. Man „kreuzt" ein- oder zweimal am Tage die einzelnen Bildner jeder Gruppe miteinander, z. B. B mit A, C mit B und C mit A. Der Erfolg dieser Kreuzgüsse liegt in einer Verstärkung der niedrigprozentigen auf Kosten der höherprozentig arbeitenden Bildner und umgekehrt, also in einer ausgleichenden Wirkung; während die Bakterien der niedrigprozentig arbeitenden Bildner durch die verstärkten Güsse angeregt und an höhere Säureprozente angepaßt werden sollen, empfangen die bakterienarmen, höherprozentig arbeitenden B- und C-Bildner von den niedrigerprozentigen A-Bildern eine reichlichere Bakterienzufuhr, da die Bakterienvermehrung im umgekehrten Verhältnis zur Höhe des Alkohol- und Säuregehalts in den Spänen steht und infolgedessen die Späne der A-Bildner mehr Bakterienzellen als diejenigen der B- und C- oder gar D-Bildner zu enthalten pflegen.

Bildnerleistung. Auf Grund der soeben erörterten Verhältnisse kann man eine weitgehende Abhängigkeit der Oxydationswirkung von dem Zelleben bzw. von der Stärke der Bakterienvermehrung als sicher annehmen und findet so die ungezwungenste Erklärung für den auffallenden Rückgang der Oxydationsleistung in den B- und C-Bildnern mit zunehmender Höhe des Säure- und Alkoholgehalts der Maischen. Die letzteren werden immer schwerer „verdaulich" für die Essigbakterien, bis jedes Leben bei einer bestimmten Säurehöhe vollkommen zum Stillstand kommt. Als höchst erreichbare Stärke hat man 15—16% angegeben; eine genaue Grenze läßt sich jedoch schwer feststellen, da in den Bildnern neben der biologischen Säureerzeugung auch noch Konzentrationsvorgänge rein physikalischer Natur (Wasserverdunstung) im Spiele sind. In der Praxis erreicht man auf normalen A-Bildern mit einem Fassungsraum von 1,5 m^3 eine Leistung von 3—4 *l* reinem Alkohol pro Tag bei Fabrikation von 8—10%igem Essig. Auf B-Bildnern gleicher Größe wird man vielleicht nur 2 *l* reinen Alkohol bei Gewinnung von Essigen bis 12% verarbeiten können, während auf den noch höherprozentig bedienten C- und D-Apparaten oft nur Leistungen von 1 oder $^1/_2$ *l* reinem Alkohol pro Tag und Bildner erzielt und etwa 15%ige Essige hergestellt werden können.

Wenn auch die Säure- und Alkoholstärke in den Bildnern den stärksten und auffallendsten Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit besitzt, so sind doch noch einige andere Faktoren hier von Bedeutung. Es sei nur an das in dem Abschnitt „Rohstoffe" über die Bakterienernährung Mitgeteilte erinnert. Es müssen den Essigbakterien eben alle zur Vermehrung und zur Enzymbildung notwendigen chemischen Baustoffe dauernd und reichlich zur Verfügung stehen, da von weniger- oder unterernährten Organismen keine großen Gesamtenergieäußerungen erwartet werden können.

Ferner haben die aëroben Essigbakterien stets reichliche gleichmäßige Sauerstoffzufuhr notwendig. Jede stärkere Beschränkung der gewohnten Luftzirkulation in den Bildnern zieht eine augenblickliche Oxydationsstörung nach sich. Diese Empfindlichkeit, welche die Praxis vielfach bestätigt hat, ist nicht wunderlich bei einem Organismus, der nahezu seine ganze Lebensenergie aus Oxydationsvorgängen schöpft. Es scheint allerdings, als ob eine Anpassung der Bakterien an beschränkte Luftzufuhr, an eine Verminderung des sonst notwendigen Luftüberschusses stattfinden könnte. So haben systematische Lufteinschränkungsversuche an Bildnern ergeben, daß die Energieäußerungen erst mit restlosem Verbrauch des Luftsauerstoffes ein Ende fanden. Jedenfalls aber ist frische Luft stets ein stark anregender Faktor der Essiggärung.

In engster Beziehung zueinander stehen ferner Alkoholoxydation der Bildner und Bildnertemperatur. Für die Bakterienvermehrung und die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure gibt es ein ganz bestimmtes Wärmeoptinum, das je nach der Bakterienrasse zwischen 25 und 35° liegt. Jede Abweichung nach oben oder nach unten bewirkt eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit und praktisch einen Rückgang der Säureproduktion der Essigbildner pro Zeiteinheit. Insbesondere ist, wie schon unter „Großraumbildner" erwähnt, die relative Oxydationsleistung eines Essigbildners nach oben begrenzt durch die Höhe der Gesamtwärmeabgabe, d. h. es kann nur so viel Alkohol pro Tag zu Essigsäure oxydiert bzw. Wärme erzeugt werden, wie der Bildner nach außen wieder abzugeben vermag, sei es nun durch Wärmeausstrahlung der Oberfläche oder durch Wärmeabgabe an die hindurchrieselnde Flüssigkeit, oder an die durch die Späne hindurchströmende Luft, wobei auch noch die Verdunstungskälte als wärmeentziehender Faktor in den porösen Holzbildnern eine nicht unwesentliche Rolle spielen dürfte. Befindet sich ein Bildner im Temperaturgleichgewicht, so müssen demnach für 1 *l* zu Essigsäure oxydierten Alkohol 1900 *W. E.* untergebracht, d. h. dem Bildner in der gleichen Zeit entzogen werden. Ist dies nicht möglich, so findet automatisch ein entsprechender

Rückgang der Oxydationstätigkeit der Bakterien statt (Wärmestörungen im Sommer sowie in großen Bildnern). Nun kann ja allerdings in einem Essigbildner nicht überall die gleiche optimale Temperatur herrschen; die unteren und äußeren Schichten werden vielmehr stets niedrigere Temperaturen als die Bildnermitte und der obere Teil der Bildner besitzen; doch soll sich wenigstens die Durchschnittstemperatur in der Nähe des Optimums bewegen. Trotz der verschiedenen Temperaturen in ein und demselben Bildner ist der Fall einer bakteriellen Höchstleistung in allen Schichten denkbar, nämlich bei Annahme der Anwesenheit mehrerer Bakterienrassen in einem Bildner, die je nach ihren Ansprüchen an Wärme, Luft, Säure und Alkoholgehalt ganz verschiedene Bildnerschichten beherrschen; ja man findet in der Annahme der Anwesenheit nur einer Rasse in einem Bildner eine Erklärung für die zuweilen beobachtete unverständlich geringe Leistung mancher Fabrikbetriebe. Höchste Oxydationsleistungen lassen sich nur mit stark säuernden leistungsfähigen Bakterienrassen erzielen. Ob allerdings der Bakterienrasse wirklich die ihr vielfach zugesprochene ausschlaggebende Rolle zukommt, ist wissenschaftlich noch nicht sicher erwiesen, trotz der eingangs erwähnten verdienstvollen Arbeiten unserer Botaniker oder Biologen.

Es bedarf endlich kaum eines besonderen Hinweises, daß die Größe der Oxydationsfläche pro Raumeinheit, also die Art und Rollung der Späne, für die Höhe der Bildnerleistungen von Wichtigkeit ist. Denkt man sich alle Späne eines Bildners, soweit sie mit Luft in Berührung kommen, nebeneinander in einer Ebene ausgebreitet, so hat man die Oxydationsfläche des betreffenden Apparats. Ihrer Größe entspricht die auf ihr Platz findende Bakterienzahl, jede Bakterie aber kann in einer gewissen Zeit eine bestimmte Höchstmenge von Alkohol oxydieren.

c) Automatische Aufgußweise.

Der Gedanke einer selbsttätigen Bedienung der Schnellessigbildner als Ersatz menschlicher Arbeitskraft ist beinahe so alt wie die Schnellessigfabrikation selbst, und doch verging lange Zeit, bis die automatische Betriebsweise, erst zögernd und ganz vereinzelt auftauchend, sich nach Jahrzehnten in Deutschland in einer größeren Anzahl von Schnellessigfabriken durchsetzte. Man kann über die historische Entwicklung der automatischen Systeme nicht berichten, ohne des Chemikers PFUND (um 1870) zu gedenken, in dessen Aufgußsystem fast alle später auftauchenden automatischen Hilfsmittel Anwendung finden, so der kommunizierende Zulauf zu den Bildnern, das Heberfäßchen als Aufgußgefäß, die Saugluftleitung, das Spritzrad als Flüssigkeitsverteiler.

PFUNDs automatisches Aufgußsystem war nur halb automatisch, d. h. noch nicht völlig unabhängig von Menschenhand; die Bildnergüsse wurden zwar nicht mehr mit der Hand ausgeführt, doch mit der Hand reguliert; Maische und Essigrückguß flossen in abwechselnder Folge aus je einem oberhalb der Bildner stehenden Bottich, sobald der Arbeiter einen Hahn an diesen Bottichen öffnete. Die letzteren trugen an ihrer Front in gleichen Vertikalabständen eine Reihe von Hähnen; ein Hahn nach dem andern wurde von oben nach unten fortschreitend geöffnet. Das Essiggut konnte nur immer bis zum Niveau des jeweilig geöffneten Hahnes abfließen, dann hörte der Ablauf so lange auf, bis der nächste Hahn geöffnet wurde. Während der Nacht stand der Betrieb still. Die erwähnte gemeinsame Zulaufleitung führte vom Maischebottich herab über die Bildner hinweg und leitete die Flüssigkeit gleichmäßig den auf den Bildnern angebrachten kleinen Gußgefäßen zu, durch deren Boden je ein Winkelheber nach den Spritzrädern führte; dieser Heber trat in Tätigkeit, sobald die Flüssigkeit im Gefäß den Scheitel des Hebers erreicht hatte. Ein gegen die Außenluft abgeschlossenes Luftröhrensystem verband sämtliche langen Ausflußschenkel der Heber; der zufällig zuerst ausfließende Heber erzeugte nach dem Saugprinzip der Wasserstrahlpumpe einen verdünnten Raum in der Luftleitung und brachte so durch Saugwirkung sämtliche anderen Heber ziemlich gleichzeitig zum Abhebern.

Regulierung der Ausflußgeschwindigkeit bei der automatischen Bildnerbedienung. Den Fehler, der beim Ausfluß einer Flüssigkeit aus einem Bottich dadurch entsteht, daß sie bei hohem Flüssigkeitsstande schneller, bei niedrigem langsamer ausströmt, hatte PFUND durch die an dem Bottich untereinander angebrachten Hähne gemildert. Unsere heutigen Aufgußsysteme begnügen sich mit

dieser umständlichen Regulierungsmethode nicht mehr; da die Unterschiede in der Schnelligkeit des Flüssigkeitszulaufs, besonders bei hohen Bottichen, nicht unbeträchtlich sind, hat man vielmehr Reguliervorrichtungen konstruiert, welche die Aufgußgeschwindigkeit unabhängig vom jeweiligen Flüssigkeitsdruck machen.

Schwimmerheber. Die Flüssigkeit strömt aus dem Maischbottich nicht aus einem Hahn aus, sondern durch einen auf der Oberfläche des Flüssigkeitsspiegels schwimmend angebrachten Heber, der mit der Flüssigkeit herabsinkt. In diesem Falle ist die Ausflußgeschwindigkeit eine konstante, von der Längendifferenz der beiden Heberschenkel abhängige Größe.

Schwimmerregulator (Druckbremse). Ein kleines besonderes Gefäß ist zwischen Maischebottich und Ablaufleitung eingeschaltet. Durch dieses fließt die Maische hindurch und wird mit Hilfe des darin angebrachten Niveauregulators auf konstantem Niveau gehalten, so daß der Ausflußdruck der aus dem kleinen Regulatorgefäß ausfließenden Maische nur von diesem gleichbleibenden Flüssigkeitsstand abhängig ist. Der Niveauregulator besteht aus einem 2armigen Hebel, an dessen langem Schenkel eine auf der Flüssigkeit schwimmende Kugel befestigt ist. Ist der Zulauf zum Reguliergefäß größer als der Ablauf, so steigt die Flüssigkeit und mit ihr die Kugel. Der Hebel sperrt nunmehr den Zulauf ab, indem er mit dem Ende seines kurzen Schenkels auf das aus Kautschuk bestehende Zulaufrohr drückt; sinkt jetzt die Kugel mit dem Flüssigkeitsspiegel, so ist das Umgekehrte der Fall, mit anderen Worten: der Zulauf ist gleich dem Ablauf, das Flüssigkeitsniveau im Regulatorgefäß bleibt konstant (Abb. 332, 2).

Bei einer ähnlichen Vorrichtung dreht ein einarmiger Hebel, der wiederum durch eine an seinem Ende befindliche Kugel mit dem Flüssigkeitsniveau auf- und niedergehoben wird, das Kücken eines Zulaufglashahns auf oder zu und vermindert bzw. vermehrt so den Zulauf zum Reguliergefäß je nach Bedarf. Statt des Zulaufhahns kann auch ein nach unten gerichtetes, mit steigendem bzw. fallendem Maischedruck sich schließendes bzw. öffnendes Stöpselventil aus Glas verwendet werden. Dem gleichen Zwecke dient auch zuweilen ein auf dem Flüssigkeitsspiegel des Regulatorgefäßes schwimmendes Brett, das einen Stöpsel trägt, welcher genau in das Ende des Maischezulaufrohres paßt; der Stöpsel dringt bei verstärktem Zulauf in das letztere von unten ein und schließt es teilweise ab, um die Zulauföffnung erst dann wieder freizugeben, wenn das Flüssigkeitsniveau im Regulatorgefäß unter den Normalstand zu sinken beginnt.

Verteiler des Essiggutes. Spritzräder oder Drehkreuze sind nach dem Prinzip des SEGNERschen Wasserrades konstruierte Verteiler des Essiggutes, die heute in den meisten Aufgußsystemen mit bestem Erfolge angewendet werden.

Die Spritzräder drehen sich mit ihrer oberen Zulaufröhre in einem Führungsring auf einer Spitze aus Horn, Steinnuß oder Hartholz in einem Porzellannäpfchen. Die Flüssigkeit fließt durch den Trichter und das gemeinsame Mittelrohr nach den Spritzarmen, strömt hier durch die seitlich angebrachten Löcher aus und versetzt durch den einseitig wirkenden Rückstoß beim Ausfluß den Apparat in umgekehrter Richtung in Drehung. Es sind sowohl 2armige Spritzräder (Abb. 331) aus Holz und Glas, wie auch einarmige (Radialspritzarm, FRINGS, Bonn) in Gebrauch. Der eine Arm des letzteren wird während der Drehung durch eine als Gegengewicht wirkende, mit Flüssigkeit gefüllte Glaskugel im Gleichgewicht gehalten. Das einarmige Spritzrad hat den Vorzug, daß bei nicht vergrößerter Ausflußgeschwindigkeit die Ausflußöffnungen des einzigen Armes doppelt so groß gemacht werden können und sich daher nicht so leicht verstopfen. Die Löcher der Arme müssen bei den Drehkreuzen in ganz bestimmter Weite, Ausflußrichtung und Entfernung voneinander angebracht werden, wenn eine annähernd gleichmäßige Verteilung des Essiggutes gewährleistet werden soll. Ein gutes Drehkreuz ist eine nahezu ideale Verteilungsvorrichtung; doch muß sie wohl überwacht werden, da jede Nachlässigkeit in der Kontrolle sich durch Störung im Maischeaufguß rächen kann. Der Spritzräder als Verteiler bedienen sich die Aufgußsysteme von FRINGS, Bonn, der Glasbläserei der Versuchsanstalt, Berlin, von E. THUM, Heilbronn, W. MARTIN, Duisburg, und H. POPPER, Prag.

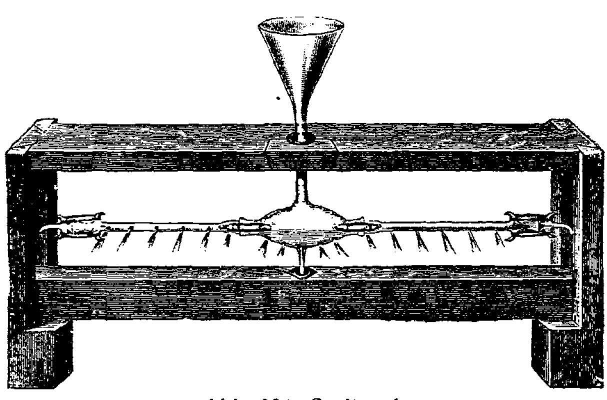


Abb. 331. Spritzrad.

Siebböden als Verteiler im automatischen Aufgußsystem. Die Aufgußsysteme von LEHMANN, Werdau, WINKLER, Werdau, MAYER, Speyer, LENZE, Unna, haben den Siebboden des Handbetriebs beibehalten. Man rühmt dem Siebboden gegenüber dem Spritzrade den Vorzug größerer Betriebssicherheit nach. Auch soll er die Alkoholverdunstung etwas vermindern, eine Beobachtung, die sich durch die Wärmeisolation des Siebbodens und wohl auch die Erschwerung des Luftdurchzugs durch das Tuch des letzteren erklären läßt. Da der Aufguß der Flüssigkeit im automatischen System nie so schnell wie im Handaufguß erfolgt, so muß der Siebboden bei vollkommen horizontaler Lage ein nicht allzu durchlässiges Tuch aus Sackleinwand tragen, damit der Guß einige

Augenblicke Zeit findet, sich über den ganzen Siebboden gleichmäßig zu verteilen, bevor er verschwindet. Ein Nachteil des Siebbodens ist der, daß er öfter zwecks Reinigung herausgenommen werden muß.

Neuerdings ist ein Teil der zuletzt genannten Systeme dazu übergegangen, Verteilungsbrausen, sog. Spritzköpfe, an Stelle des Siebbodens zu verwenden. Der Spritzkopf ist ein aus Steinzeug gefertigtes Gefäß mit einer im oberen Teil angebrachten Zuflußöffnung, in welche das Ende des Heberschenkels eingeführt wird, und dient gleichzeitig als Flüssigkeitsverschluß der Luftsaugeleitung. Die aus dem Heber in den Spritzkopf eintretende Maische wird durch eine Reihe kleiner im Umkreis angebrachter Ausflußöffnungen ziemlich gleichmäßig über die Spanfläche verteilt.

Winkelheber nach LEHMANN, Werdau (Abb. 332). Wird der Siebboden oder Spritzkopf zur Verteilung des automatischen Aufgusses verwendet, so müssen die Gußvorrichtungen so konstruiert sein, daß ein großes Quantum Flüssigkeit sich mit einem Male, u. zw. in relativ kurzer Zeit, auf den Bildner ergießt. Diese Bedingung erfüllen unter anderem die LEHMANNschen Hebergefäße mit ihren großen Winkelhebern, welche schnellste Ausflußgeschwindigkeit besitzen und im Interesse einer größeren Betriebssicherheit abgeplattete Schenkel haben. Aber auch für den abgeplatteten Heber gibt es eine bestimmte Größengrenze, bei deren Überschreitung der Heber nicht mehr abhebert, sondern nur überläuft, und die umso höher liegt, je schneller die Zulaufgeschwindigkeit der Maische ist; da nun die letztere in einer gewissen Zeit nur eine bestimmte Höchstgrenze erreichen darf, so hat man sich bei einzelnen Systemen dadurch geholfen, daß man das Maischegut nach den großen Bildnerhebergefäßen mit längeren periodischen Unterbrechungen fließen ließ durch Einschaltung von Vorhebergefäßen, die mit kleinen Hilfshebern ausgerüstet sind. Diese führen ihren Inhalt von Zeit zu Zeit in raschem Strahl den Haupthebergefäßen zu und sind daher imstande, die letzteren zum Ausfließen zu veranlassen. An deren Stelle verwenden die Systeme von LEHMANN und von WINKLER, Werdau, sowie von POPPER, Prag, einen sog. Hilfsheber (Zwillingsheber), der in einem Haupthebergefäß parallel zum größeren Hauptheber angebracht wird. Das Essiggut fließt bei den ersten beiden Systemen durch kommunizierende Glasrohrleitungen periodisch zu und füllt die Bildnerhebergefäße so weit an, bis der im ersten Hebergefäß jeder Gruppe angebrachte Hilfsheber, der absichtlich am tiefsten steht, von Flüssigkeit überschwemmt wird und abhebert; in diesem Augenblick entsteht, wie beim PFUNDschen Aufgußsystem, in dem zwischen dem kleinen Hilfsheber und dem Hauptheber eingeschalteten Verbindungsrohr eine Saugwirkung, welche zunächst den einen Hauptheber und unmittelbar darauf alle übrigen Heber einer Gruppe zum Ansaugen bringt. Der luftdichte Abschluß der Ausflußschenkel der Heber wird dadurch erreicht, daß sie in den stets mit etwas Maische vom letzten Aufguß gefüllten Spritzkopf eintauchen.

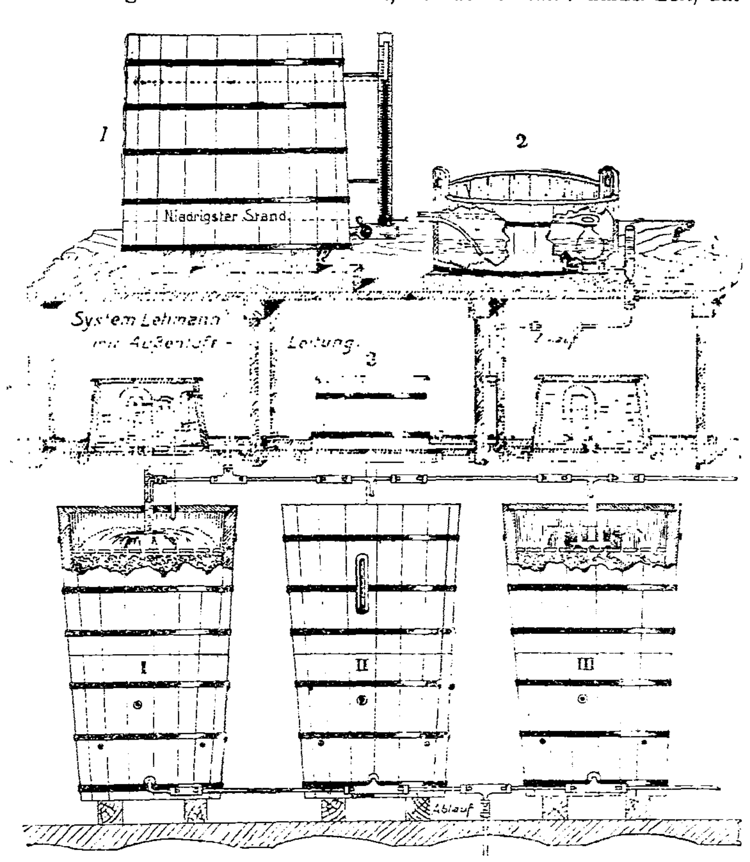
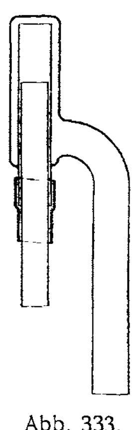


Abb. 332. Automatisches Aufgußsystem LEHMANN, Werdau.
1 Maischebottich; *2* Druckregulator; *3* Hebergefäße; I, II, III Essigbildner.

Glockenheber. An Stelle des einfachen Winkelhebers ist bei dem in der Versuchsanstalt zu Berlin verwendeten automatischen System KLEMANN-WILKE der sog. Glockenheber (Abb. 333) in Gebrauch. Er besteht aus einem kurzen, an beiden Seiten offenen Glasrohr, über welches der längere und weitere, oben geschlossene Abflußschenkel gleichsam glockenförmig gestülpt ist. Die Flüssigkeit steigt von unten in dem inneren Rohr in die Höhe und fließt zwischen innerem und äußerem Rohr nach unten ab. Der Abstand zwischen dem Innenrohr und dem äußeren Mantel ist so berechnet, daß der Querschnitt des durch den Heber fließenden Strahles an allen Stellen gleich bleibt, daß mit anderen Worten an keiner Stelle eine Drosselung der Flüssigkeit eintritt. Der Glockenheber besitzt neben

großer Stabilität und kleiner Platzbeanspruchung den Vorzug, auch bei einem relativ kleinen Zulauf des Essiggutes noch in Tätigkeit zu treten. So hebern z. B. Glockenheber mit einem lichten Rohrquerschnitt bis zu 12 *mm* noch bei tropfenweisem Zufluß selbsttätig ab.

Automatisches System der Versuchsanstalt, Berlin. Das Essiggut fließt aus einem Speisebottich durch ein kleines Filter zunächst nach einem Druckregulator; von hier strömt es durch einen feinen Glashahn, der genaueste Geschwindigkeitsregulierung erlaubt, nach dem sog. Verteiler; hier wird der langsame kontinuierliche Zulauf in einen periodischen, entsprechend schnelleren und größeren umgewandelt. Zur Messung der Zulaufmenge bedient man sich einer einfachen, 100 cm^3 fassenden Meßkugel, durch welche die Maische ständig hindurchfließt, die jedoch zwecks Messung durch einen Ablaufhahn geschlossen werden kann. Dem gleichen Zwecke dient der sog. Sekundenlitermesser, der auch beim POPPERschen Aufgußsystem angewendet wird. Er besteht in seiner einfachsten Form aus einem in die Maischeleitung eingeschalteten T-Stück mit dahinter angebrachter Maischedrosselung (Verengung des Rohrquerschnitts) (System POPPER, Prag). Infolge der Drosselung steigt die Maische in dem vertikal nach oben gehenden kalibrierten offenen Steigrohre, entsprechend ihrem durch die jeweilige Geschwindigkeit bedingten Drucke, mehr oder weniger in die Höhe. Bei dem System der Versuchsanstalt sind anstatt dieses einzigen Steigrohrs deren zwei angebracht, und die Drosselung wird durch einen in die Maischeleitung eingeschalteten besonderen Hahn bewirkt, der sich zwischen beiden Steigrohren befindet. Im Steigrohr vor dem Hahn herrscht naturgemäß ein größerer Maischedruck als in dem hinter der Drosselung angebrachten Rohr, und die direkt ablesbare Druckdifferenz in beiden Rohren gibt einen genauen Maßstab für die jeweilige Maischedurchlaufgeschwindigkeit. Der Verteiler besteht aus einem 10 – 12 *l* fassenden Glasgefäß mit großem Glockenheber, der durch einen kleinen, seitlich angebrachten sog. Verbundheber in Tätigkeit gesetzt wird, sobald das Gefäß bis zur Höhe des Heberscheitels mit Flüssigkeit angefüllt ist. Durch Überlaufröhren, sog. Tüllen, ergießt sich nunmehr das Essiggut aus der vom Verteiler gespeisten gemeinsamen Zulaufleitung auf die einzelnen Bildner; durch Auf- und Abwärtsschieben der Tüllen in Korkführungen kann die Überlaufstelle höher oder niedriger gelegt und so der Zulauf zu den einzelnen Bildnern je nach Bedarf verkleinert oder vergrößert werden. Erfolgt die Verteilung der Maische auf die Bildner durch Drehkreuze, so läuft die Flüssigkeit aus den Überlauftüllen direkt in die Drehkreuze; werden Siebböden als Verteiler gewählt, so muß das den Tüllen in periodischen kleinen Güssen entströmende Maischegut zunächst in großen, auf dem Bildner stehenden Heberflaschen von 10 *l* Inhalt gesammelt und dann auf einmal in raschem Strahl durch einen Glockenheber von größter Förderwirkung dem Siebboden zugeführt werden.


Abb. 333. Glockenheber.

System THUM, Heilbronn. Während bei dem soeben beschriebenen Aufgußsystem der Zulauf der Maische zu einer ganzen Bildnergruppe durch eine gemeinsame Rohrleitung mit kurzen Abzweigungen nach den einzelnen Bildnern erfolgt, führt E. THUM bei seinem automatischen Aufgußsystem jedem einzelnen Apparat durch eine besondere Leitung das für ihn bestimmte Maischequantum zu. Die zahlreichen Zulaufröhren werden von einem Zentralgefäß aus gespeist, in welches die Maische periodisch durch Heberwirkung befördert wird. Der zentrale Verteiler ist eine kleine flache Wanne, die im Niveau der darin stehenden Flüssigkeit eine der Zahl der angeschlossenen Bildner entsprechende Anzahl gebogener Ausflußröhrchen trägt, deren Ausflußmenge pro Guß durch Höher- oder Tieferdrehen der gebogenen Enden der Röhrchen reguliert wird. Eine besondere Eigentümlichkeit des THUMschen Systems ist es, daß sich die den Bildnern zugeführten kleinen Maischegüsse nicht direkt in die Drehkreuze ergießen, sondern daß sie zunächst in dem zu einem Hebergefäß umgestalteten Drehkreuztrichter gesammelt und erst nach Füllung des letzteren durch ein Heberrohr den Spritzarmen zugeführt werden, wobei das Hebergefäß mitsamt dem Heber die Drehungen des Spritzrades mitmacht (wegen seiner Form „THUMsche Birne" genannt). Der plötzliche energische Zufluß der Maische durch den Heber der THUMschen Birne überwindet den toten Punkt beim Andrehen des Drehkreuzes leicht und rasch.

Zentralsystem von H. FRINGS, Bonn. Beim automatischen Aufgußsystem von H. FRINGS erfolgt der Zufluß des Essiggutes aus geschlossenen Glasflaschen mit Hilfe von kleinen Winkelhebern auf die Drehkreuze der Bildner. Die Flüssigkeit strömt, nachdem sie einen Schwimmregulator passiert hat, durch eine gemeinsame Zuleitung nach diesen Heberflaschen, die sich nunmehr bis zum unteren Ende eines in jeder Flasche verschiebbar angebrachten Entlüftungsrohres füllen. Ein weiterer Zulauf zu den Flaschen kann nicht mehr erfolgen, sobald die Luft aus der Flasche infolge des Abschlusses des Entlüftungsrohres nicht mehr entweichen kann. Dadurch, daß man das Luftrohr mehr oder weniger tief, je nach Bedarf, in den Hals einer jeden Flasche hineinschiebt, werden die letzteren verschieden hoch mit Maische gefüllt und so eine individuelle Bildnerbedienung ermöglicht. Sind alle Flaschen einer Gruppe gefüllt, so wird durch Ansteigen des Flüssigkeitsspiegels im Regulator der Regulatorhahn geschlossen und so der weitere Zulauf zu den Heberflaschen abgesperrt. Die Zeitintervalle, innerhalb deren ein Guß auf den andern folgt, werden durch den sog. Meßregulator bestimmt; es ist dies ein kleines, mit einem Heber versehenes Meßgefäß, das sich in einer ganz bestimmten Zeit, je nach der einstellbaren Geschwindigkeit des Flüssigkeitszulaufs, füllt und hierauf seinen Inhalt in eine größere Heberflasche entleert. Ist letztere nach mehreren Güssen aus dem Meßregulator bis zu ihrem Heberscheitel gefüllt, so fließt sie aus. Sämtliche Heber der Bildnerheberflaschen sind mit dieser Flasche durch eine Luftrohrleitung verbunden; beim Ausfluß der Flasche übt diese durch Vermittlung der Luftleitung eine Saugwirkung auf die Heber der Bildner aus und veranlaßt die Entleerung aller Bildnerflaschen mit einem Male. Der Inhalt der eben erwähnten saugenden Flasche ergießt sich in ein darunter befindliches offenes größeres Hebergefäß, dem die Aufgabe zufällt, einen für wertvoll gehaltenen Wechsel des Aufgusses von Maische und

Essiggut auf die Bildner zu bewirken: In dem Hebergefäß befindet sich ein Schwimmer, der beim Ausfluß des Gefäßes mit dem Flüssigkeitsspiegel herabsinkt und durch seine Schwere einen Dreiweghahn umstellt, so daß der bisherige Zufluß aus dem Maischebottich abgeschlossen und derjenige aus dem Rückgußbottich geöffnet wird. Nunmehr erfolgt der Zulauf von Essig zu den Bildnerheberflaschen genau in derselben Weise wie vorher der Maischezufluß.

Das neue automatische System FRINGS, Modell F 26, das zur Bedienung von Steinzeugbildnern dient, ist gegenüber dem soeben beschriebenen wesentlich vereinfacht, aber darum nicht unvollkommener geworden. An Stelle der Einzelhebergefäße ist ein allen Bildnern einer Reihe gemeinsames großes Steinzeugrohrsystem getreten, welches zu bestimmten, durch eine elektrische Uhr geregelten Zeiten durch eine Zentrifugalpumpe mit Maische gefüllt wird. Über jedem Bildner befindet sich ein Ausflußstutzen an der Rohrleitung, durch welchen der Heberschenkel hindurchgeht; ein gleicher Stutzen ist gegenüber an der oberen Rohrfläche angebracht; in diesen ragt der Scheitel des Hebers etwas hinein, so daß der Heber rasch und sicher zum Ausfluß gebracht wird, sobald die Maische in diesen Stutzen nach Füllung der Aufgußrohre eintritt. Die Verbindung zwischen dem unteren Ende des Heberschenkels und der Spritzradführung bzw. dem Zulaufrohr zum Spritzrad bilden leicht auswechselbare, auf einen bestimmten Querschnitt, mithin auf eine genau bekannte Durchflußgeschwindigkeit geeichte Glasrohre, so daß man jedem Apparat die seiner Leistung entsprechende Maischemenge pro Guß individuell zumessen kann. Die in den Gußzwischenzeiten leerstehende Aufgußrohrleitung wird in geschickter Weise als Luftabzugsrohr verwertet; die Abgase der Bildner geben hier durch teilweise Abkühlung und Kondensation einen gewissen Anteil der gelösten Alkohol- und Essigsäuremengen wieder ab, welch letztere mit der Maische in die Bildner zurückfließen. Infolge der absolut luft- und flüssigkeitsdichten Bauart der Bildner und des Aufgußsystems sind die Verdunstungsverluste auf ein Minimum eingeschränkt.

MARTINS H-Hebersystem. MARTIN, Duisburg, verwendet, ebenso wie FRINGS, geschlossene, nur mit einem verschiebbaren Steigrohr zur Entlüftung und zur individuellen Bildnerbedienung versehene Glasheberflaschen. Auch bei diesem System erfolgt der Zufluß der Maische durch eine allen Bildnern gemeinsame Zuleitung. Der gleichzeitige Ausfluß der gefüllten Heberflaschen wird jedoch nicht durch Saugwirkung, sondern durch plötzlichen Maischeüberdruck veranlaßt. Sind nämlich alle Flaschen bis zum Luftabschluß gefüllt, so steigt die weiter zulaufende Flüssigkeit im Hauptzulaufrohr in die Höhe und preßt die in dem letzteren eingeschlossene Luft so weit zusammen, bis ein seitlich am Zulaufrohr angebrachtes, unter Flüssigkeitsverschluß stehendes Ventil dem Überdruck nachgibt und Luft entweichen läßt; durch diese plötzliche Druckentlastung wird der im obersten Teil des Zulaufrohrs angebrachte große Heber, „H-Heber" genannt, zum Abhebern gebracht, und durch dessen Flüssigkeitsdruck werden die Heber in Betrieb gesetzt.

Aufgußsystem POPPER, Prag. H. POPPER bewirkt den gleichzeitigen Ausfluß seiner geschlossenen Heberflaschen auf die Drehkreuze ähnlich wie LEHMANN, Werdau, durch einen besonderen Saugheber, den sog. Zwillingsheber; dieser besteht aus 2 Hebern, einem größeren und einem parallel dazu angeschmolzenen kleineren Heber. Der letztere fließt, da er etwas tiefer als der erstere angebracht ist, zuerst aus, saugt letzteren an und erzeugt so gemeinsam mit ihm in der alle übrigen Heber verbindenden Luftleitung einen luftverdünnten Raum, der das Abfließen der übrigen Heber bewirkt. Die individuelle Bildnerbedienung wird bei den POPPERschen Heberflaschen dadurch erreicht, daß das in die Heberflaschen seitlich einmündende Ende der Heber im Innern der Flaschen rechtwinklig umgebogen ist und daß man diesen Winkel in einer Kautschukführung drehen kann. Die Heberflaschen füllen sich alle kommunizierend bis zu einer bestimmten Horizontallinie; sie können jedoch stets nur bis zum Niveau der Ausflußöffnung des Hebers abfließen. Je nachdem man das Winkelrohr des Hebers tiefer oder höher dreht, bleibt ein größerer oder kleinerer Rest des Flascheninhalts bei Entleerung der Flasche zurück. Die Methode der individuellen Bildnerbedienung ist beim POPPERschen System umgekehrt wie bei den Systemen FRINGS und MARTIN. Im letzteren Falle füllen sich die Flaschen stets nur bis zu einer bestimmten vorgeschriebenen verschiedenen Höhe und entleeren sich alle restlos, während sie sich beim POPPERschen System zwar bis zum gleichen Niveau füllen, aber verschieden weit ausfließen. POPPERS automatisches System ist ferner mit dem bereits beschriebenen Sekundenlitermesser sowie mit einem besonderen Aufgußzähler, welcher die Zahl der Güsse täglich registriert, endlich mit einem Zugußapparat für zuweilen erwünschte Denaturat-Verstärkungsgüsse eingerichtet. Es kann auch mit einer Vorrichtung zum Wechsel von Maische und Rückguß versehen werden.

Sämtliche soeben beschriebenen Aufgußsysteme bedienen sich der Hebergefäße beim Aufguß des Essiggutes. Ihre Stelle in dem folgenden Aufgußsystem nehmen Ventile ein, die durch mechanische Kraft geöffnet werden und sich selbsttätig wieder schließen, nachdem der Ausfluß der Flüssigkeit aus den Ventilgußgefäßen beendigt ist.

Aufgußsystem LENZE, Unna i. W. (Abb. 334). Die Maische verteilt sich durch eine kommunizierende Zulaufleitung auf die Tonkübel einer größeren Bildnergruppe oder eines großen Kammerapparats. Sind alle Kübel bis zu einem bestimmten Niveau gefüllt, so werden die im Boden der Kübel eingeschliffenen Glas- oder Tonstöpselventile mit Hilfe von Schnüren, die an langen Latten über Rollen laufen, hochgezogen, und der Inhalt der Kübel entleert sich in raschem Strahl auf die Siebböden. Das Öffnen der Ventile besorgt entweder ein Arbeiter durch Ziehen an einem Klingelzug, oder es wird automatisch in folgender Weise bewirkt: Der letzte Kübel einer kommunizierend verbundenen Gruppe trägt in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels der gefüllten Kübel ein Überlaufrohr; aus diesem ergießt sich nach Füllung der Kübel die überlaufende Maische in ein über Rollen an Schnüren in der Leerlage schwebend gehaltenes hölzernes Hebergefäß, das gleichzeitig

durch die Zugschnüre mit den Ventilen der Gußgefäße verbunden ist. Das Gefäß füllt sich, sinkt, schwerer und schwerer werdend, herab und zieht die Ventile auf. Inzwischen hat es sich bis zum Scheitel des Hebers mit Maische gefüllt; diese fließt durch den Heber ab, und das entleerte, leichter gewordene Hebergefäß wird durch ein Gegengewicht wieder in die Leerlage zurückgebracht. Die Stöpselventile fallen nach Entleerung der Ausgußgefäße in ihre Ventilöffnung zurück.

Kippvorrichtungen, sog. Kipptröge (Abb. 335), welche bei früheren automatischen Systemen den Handguß auf den Siebboden in idealer Weise ersetzen sollten, werden in Deutschland heute so gut wie gar nicht mehr verwendet; sie sind durch die betriebssicheren Hebersysteme verdrängt worden. Man findet sie jedoch noch in amerikanischen Fabriken, woselbst sie zur Bedienung großer Spritzräder mit Erfolg gebraucht werden.

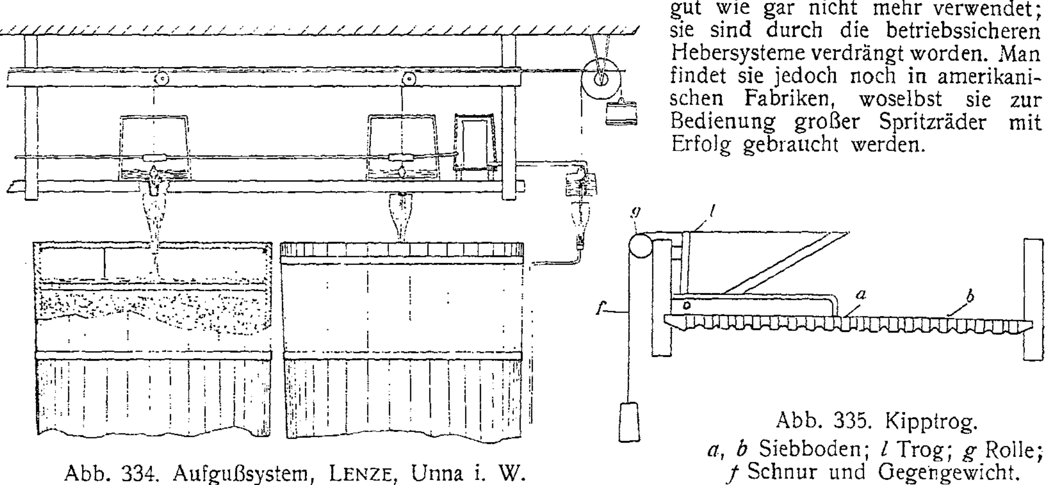


Abb. 334. Aufgußsystem, LENZE, Unna i. W.

Abb. 335. Kipptrog. *a*, *b* Siebboden; *l* Trog; *g* Rolle; *f* Schnur und Gegengewicht.

Allgemeine Betrachtungen über die automatische Aufgußweise. Die Ersparnis an Arbeitslöhnen und die geringere Abhängigkeit des Fabrikanten von den Arbeitern sind zweifellos die größten Vorzüge des automatischen Betriebs gegenüber dem Handbetrieb, abgesehen von der großen Gleichmäßigkeit des Tag und Nacht ununterbrochen fortlaufenden Aufgusses. Die von den Praktikern zuweilen behauptete Erhöhung der Leistung beim Wechsel von Maische und Rückguß (Handbetriebsweise) im Vergleich zu der sog. kombinierten oder gemischten automatischen Maische ist jedenfalls unbewiesen und läßt sich auch vom biologischen Standpunkte nicht einsehen. Trotzdem haben früher verschiedene Erfinder besondere Mühe darauf verwendet, den Wechsel von Maische und Rückguß auch in ihren automatischen Systemen zu verwirklichen. Ein weiterer Vorzug der automatischen Aufgußweise liegt darin, daß weniger Maische durch Verschüttung verlorengeht und daß die Verdunstungsverluste kleiner sind als beim Handbetrieb, da die Bildner im ersten Falle nicht geöffnet zu werden brauchen; ja die Konstruktion der Kondensationssysteme zur Wiedergewinnung der in den warmen Abgasen gelösten Alkohol- und Säuremengen ist erst durch Einführung des automatischen Betriebes möglich geworden. Die Nachteile der automatischen Betriebsweise liegen in der Notwendigkeit einer regelmäßigen exakten Überwachung der Apparatur seitens eines sachverständigen Betriebsleiters und in den zuweilen auftretenden, schwer zu beseitigenden Störungen im System. Zuweilen lassen sich in diesem Falle einzelne, besonders stark in Mitleidenschaft gezogene Apparate nur mit größeren Umständen individuell bedienen, oder die Störung überträgt sich gleich auf ganze Bildnergruppen, wenn nicht gar auf den Gesamtbetrieb; größere Schädigungen und Verluste sind in solchen, wenn auch seltenen Fällen unvermeidlich.

Wärmeverhältnisse und Temperaturregelung in Schnellessigfabriken. Der in Betrieb befindliche Essigbildner ist dem Körper eines wechselwarmen tierischen Organismus vergleichbar: stets erhebt sich die Innentemperatur um einen gewissen, der Höhe der Verbrennungswärme, mithin der Oxydationsleistung pro Zeiteinheit entsprechenden Betrag über die Temperatur seiner Umgebung, und sie steigt und fällt regelmäßig, wenigstens innerhalb bestimmter Grenzen, mit schwankender Außentemperatur. Bei Oxydation von 1 *l* 100%igem Alkohol zu Essigsäure werden

1900 *W. E.* frei; verarbeitet z. B. ein großer Bildner täglich 3 *l* reinen Alkohol, so beträgt die Wärmeproduktion 5700 *W. E.*; dazu kommen noch diejenigen unbestimmten und variablen Wärmemengen, die auf Rechnung von Überoxydation und anderen noch unbekannten biologischen Vorgängen zu setzen sind, allerdings gegenüber der großen Wärmeentwicklung durch Alkoholoxydation in den Hintergrund treten. Der größte Teil dieser erzeugten Wärme geht durch Ausstrahlung, d. h. durch Wärmeabgabe der Oberfläche des Bildners an die kühlere Außenluft, verloren. Nicht unbeträchtliche Wärmemengen werden durch die mit niedriger Temperatur in den Bildner eingeführte und mit erhöhter Temperatur aus dem Bildner ausfließende Aufgußflüssigkeit entfernt. Auch die kalt einströmende und warm entweichende Zugluft des Bildners entführt kleine Mengen Wärme. Durch Verdunstung von Wasser, Alkohol und Essigsäure endlich werden gewisse Anteile der erzeugten Wärme gebunden.

Der rationell arbeitende Fabrikant wird darauf bedacht sein, möglichst günstige Bildnertemperaturen einzuhalten. Er wird dabei folgende Gesichtspunkte berücksichtigen müssen:

a) Hohe Bildnertemperaturen werden im allgemeinen erzielt, wenn man große, besonders breite, dickwandige Bildnertypen verwendet (relativ geringe Wärmeausstrahlung) und niedrigprozentige Essige (8—10%) erzeugt (höchste Oxydationsleistung), wenn man ferner die Bakterien mit anorganischen und organischen Nährstoffen reichlich ernährt (starke Zellvermehrung und Enzymbildung) und endlich bei automatischer Aufgußweise ein nicht allzu großes Flüssigkeitsquantum durch die Bildner fließen läßt (verringerte Abkühlung des Bildnerinnern) sowie die Essigstube warm hält (verlangsamte Wärmeausstrahlung).

b) Umgekehrt werden niedrige Temperaturen erzielt, wenn man mit kleinen Bildnern arbeitet, hochprozentigen Essig gewinnt, täglich große Flüssigkeitsmengen, d. h. also viel kalten Essig in Verbindung mit Maische durch die Apparate rieseln läßt, und für kühle Fabrikräume (Sprengen mit kaltem Wasser in Verbindung mit kühlem Luftzug) sorgt.

Ausbeuten in Schnellessigfabriken. Wie eingangs erwähnt wurde, ist bisher der wirkliche Verlauf des biologisch-chemischen Prozesses, der die Oxydation von Alkohol zu Essigsäure bewirkt, wissenschaftlich nicht klargestellt worden. Es wird daher bis auf weiteres bei Berechnung der Ausbeuten die einfachste wahrscheinlichste Formel zugrunde gelegt, daß 1 *Mol.* Alkohol 1 *Mol.* Essigsäure + 1 *Mol.* Wasser unter Aufnahme von 1 *Mol.* Sauerstoff liefert. Aus dieser Formel ergibt sich, daß 100 *kg* reiner 100%iger Alkohol theoretisch 130 *kg* reine Essigsäure liefern können.

Da es Brauch geworden ist, den Alkohol von Maische und Essig analytisch stets in Volumprozenten, den Säuregehalt dagegen in Gewichtsprozenten, bezogen auf ein bestimmtes Volumen, zu ermitteln, so hat man die Literzahlen für Alkohol mit den Kilozahlen der Essigsäure in Beziehung zu bringen. 1 *l* Alkohol könnte theoretisch 1,04 *kg* Essigsäure liefern. Diese 100%ige Ausbeute wurde in der Praxis jedoch noch niemals erreicht. In den allergünstigsten Fällen sind bei exakten Bilanzversuchen in der Versuchsanstalt der Essigfabrikanten im Institut für Gärungsgewerbe zu Berlin Ausbeuten von 80—90%, in normal guten Fällen in der Praxis 70% festgestellt worden, während Ausbeuten von 50—60% des Rohmaterials Alkohol in älteren Betrieben nicht zu den Seltenheiten gehören. Zu diesen Angaben sei bemerkt, daß die Ausbeutezahlen, rein rechnerisch betrachtet, umso schlechter werden, je kleiner die Alkoholleistung eines Betriebes ist, da erfahrungsgemäß mit Abnahme der Alkoholleistung der Betriebsverlust sich nicht im selben Verhältnis vermindert, das Ausbeuteverhältnis sich mithin bei geringerer Leistung scheinbar ungünstiger stellt. Es ist aus diesen Gründen richtiger, bei Angaben über Ausbeutebestimmungen die prozentualen Verhältnisse ganz aus dem Spiel zu lassen und nur die absoluten Fabrikationsverluste pro Bildner und Tag in Kilogrammen reiner Essigsäure anzugeben.

Die Verluste in Essigfabriken setzen sich aus 2 Faktoren zusammen:

1. Verlust während der eigentlichen Fabrikation (biologisch-chemischer Gärungsverlust unter Bildung von Kohlensäure, Verdunstungs- und Verschüttungsverlust).

2. Verlust auf Lager (Schwand und Leckage).

Die Verluste nach 1 können auf direktem Wege ermittelt werden:

Man bestimmt während eines längeren Zeitraumes (mindestens 14 Tage lang) mit größter Genauigkeit sämtliche aufgegebene Maische sowie den ganzen in dieser Zeit wiedergewonnenen Essig

der Menge nach mit Hilfe genau geeichter Gefäße und untersucht gleichzeitig täglich Maische und Ablaufessig auf ihren Säure- und Alkoholgehalt. Hat man z. B. auf 30 Bildner in einem Tage 1000 *l* Maische mit einem Alkoholgehalt von 10% und einem Säuregehalt von 1,5% = 100 *l* Alkohol + 15 *kg* Säure aufgegeben und 980 *l* Essig von 10,3% Säure und 0,2% Alkohol wiedergewonnen, während man theoretisch 1027 *l* Essig und 100,94 *kg* Essigsäure + 1,96 *l* Alkohol wiedererhalten sollte, so beträgt der reine Flüssigkeitsverlust in diesem Falle 4,6% und der absolute Verlust 16 *kg* Essigsäure für 30 Bildner = 0,5 *kg* Essigsäure pro Bildner und Tag; in Prozenten des verbrauchten Alkohols bzw. der daraus theoretisch gewinnbaren reinen Säure ausgedrückt, würde dieser Verlust einer Ausbeute von etwa 84% entsprechen.

Nach der soeben beschriebenen Methode können nur die Verluste nach 1 bestimmt werden; für die Ermittlung des Gesamtverlustes einer Fabrik dagegen (1 + 2) kann nur die indirekte Ausbeutefeststellung herangezogen werden, die darauf beruht, daß man bei Beginn und am Ende einer bestimmten Zeitperiode (z. B. eines Vierteljahres oder eines Jahres) je eine genaue Aufnahme des gesamten Bestandes der Fabrik vornimmt und nach Ausführung der notwendigen analytischen Untersuchungen die in der Gesamtanlage vorhandenen Kilogramm Säure und Liter Alkohol ausrechnet, unter Berücksichtigung des während der Ausbeuteperiode neu aufgenommenen Alkohols einerseits und der verkauften Säure andererseits.

Die Verluste in Schnellessigfabriken setzen sich zusammen aus den in ihren Bedingungen noch wenig aufgeklärten biologischen Verlusten (der sog. Überoxydation), deren Endprodukt Kohlensäure ist (bei normalem Fabrikationsgang sind meist einige Hundertstelprozent, bei typischer Überoxydation mehrere Prozente Kohlensäure in den Bildnerabgasen nachweisbar), ferner aus dem zuweilen bei Überanstrengung der Bildner durch Aufguß von zuviel Alkohol auftretenden Acetaldehyd, endlich aus den durch Verdunstung während der Fabrikation und auf Lager (Schwand) verursachten Alkohol- und Essigsäureverlusten. Diese können bei hoher Bildnertemperatur und starkem Luftzug sowie bei Gebrauch von porösen Apparaten nicht unbeträchtlich sein, wie chemische Untersuchungen der Bildnerabgase erwiesen haben.

Kondensation. In richtiger Erkenntnis der Werte, die dem Fabrikanten durch Verdunstung alljährlich verlorengehen, ist man schon seit langem bestrebt, die in den Abgasen gelösten Alkohol- und Essigsäuremengen wieder zu gewinnen. Der erste diesbezügliche Vorschlag stammt, wie A. SCHROHE in der *Dtsch. Essigind.* **1914**, 317, berichtet, aus dem Jahre 1831. Erst in neuerer Zeit sind jedoch Kondensationssysteme von Bedeutung konstruiert und mit Erfolg in Schnellessigfabriken eingerichtet worden. Die ersten erfolgreichen Kondensationsversuche sind von A. MARKTSCHEFFEL, Osnabrück, durchgeführt worden, der die in Rohrleitungen geleiteten Abgase mit Hilfe von kaltem, durch Streudüsen erzeugten Wassernebel verdichtete (Abb. 336). Neuerdings ist man davon abgekommen, das Kondensat mit

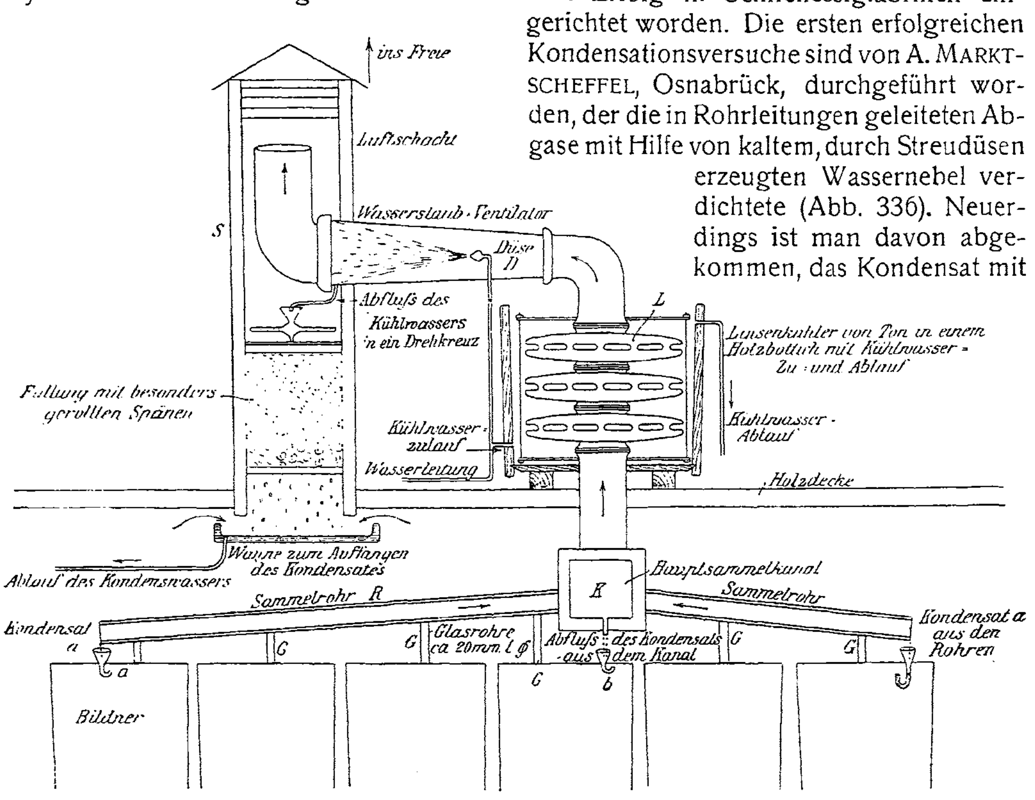


Abb. 336. Kondensationssystem von A. MARKTSCHEFFEL, Osnabrück.
R Sammelrohr; *K* Hauptsammelkanal; *L* Linsenkühler; *D* Düse; *S* Luftschacht.

Wasser in direkte Berührung zu bringen und zu verdünnen, sondern läßt die Abgase einfach in Steinzeugrohre einströmen, welche in paralleler Richtung zu den Bildnerreihen an der Decke der Fabrik angebracht sind und in einen weiten, nach oben zum Dache hinausführenden Sammelkanal münden. In diesem ganzen Rohrsystem kühlen sich die warmen Gase bis zu einem gewissen Betrage von selbst ab und verlieren einen der Höhe der Abkühlung entsprechenden Teil des gelösten Alkohols sowie der Essigsäure. Dieses Kondensat, meist aus mehreren Prozenten Alkohol und Säure bestehend, fließt zum Teil in die Bildner zurück, zum anderen Teil wird es gesondert aufgefangen. Eine wesentlich größere Wirkung erzielt man jedoch, wenn man die Abgase einem besonderen, mit Kühlwasser gespeisten Kondensator (Abb. 337) zuführt. Dieser besteht nach einer zweckmäßigen Konstruktion von P. NIKOLAISEN, Kiel, aus einem Steinzeuggefäß, in welches die Abgase der Bildner einer ganzen Anlage von unten einströmen; sie passieren eine große Anzahl, in vertikaler Richtung durch den Kühler gehender Glasröhren, in denen sie durch das die Röhren umspülende kalte Wasser erheblich abgekühlt werden und die Hauptmenge ihrer wertvollen Bestandteile verlieren, um dann gereinigt den Kühler im oberen Teil zu verlassen und von dort aus durch einen Luftschacht ins Freie zu entweichen.

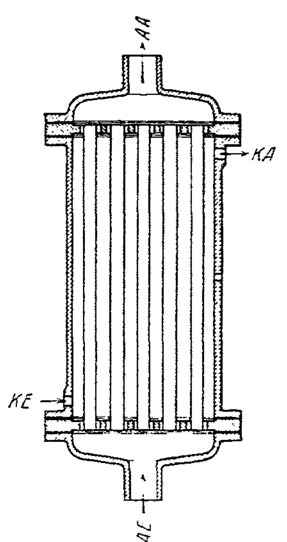


Abb. 337. Kühler nach P. NIKOLAISEN, Kiel. *KE* Kühlwassereintritt; *KA* Kühlwasseraustritt; *AE* Eintritt der Abgase; *AA* Austritt der Abgase.

Eine in dieser Weise eingerichtete Kondensationsanlage lieferte von 24 Bildnern in den 5 Monaten Januar bis Mai 1927 2327 *l* Kondensat von 6,5–8,5% Säure und 2,5–3,5% Alkohol, also nahezu 20 *l* Kondensat pro Monat und Bildner.

Weinessigherstellung nach dem Orleansverfahren. Die feinsten Qualitätsessige in Deutschland und vor allem in Frankreich, in erster Linie Weinessige, wurden in früheren Zeiten und zum Teil auch heute noch nach dem alten langsamen Verfahren mit ruhenden Maischen gewonnen, obgleich man jetzt vielfach auch auf Schnellessigbildnern Weinessig erzeugt. Zwei Gründe sind es hauptsächlich, die dieser an und für sich weniger produktiven Fabrikationsmethode einen dauernden, wenn auch bescheidenen Platz in der Gärungsessigindustrie sichern.

1. Bei Verarbeitung extraktreicher Qualitätsessige können die infolge Verwendung niedrigprozentiger extraktreicher Maischen leicht eintretenden Verschleimungen durch Reinigung und Desinfektion der Gefäße ohne Schwierigkeiten beseitigt werden, während die Verarbeitung derartiger Essige auf Schnellessigapparaten infolge der starken Bakterienentwicklung eine verhältnismäßig rasche Verschleimung der Siebbodenlöcher, der Aufgußspritzräder sowie der Späne der Bildner zur Folge hat. Ihre Begleiterscheinung sind chronische Betriebsstörungen (Überoxydation), zu deren Beseitigung man oft gezwungen ist, nach verhältnismäßig kurzer Zeit die Bildnerfüllung vollkommen zu erneuern.

2. Der Gärungsprozeß verläuft wegen der kleinen Oxydationsoberfläche der ruhenden Flüssigkeiten beim Orleansverfahren wesentlich langsamer und bei niedrigeren Temperaturen als beim Schnellessigverfahren. Den gärenden Maischen wird daher mehr Zeit zur Aromabildung gelassen, und außerdem bleiben die leichtflüchtigen Aromastoffe der Gärung in Lösung, während sie in den Schnellessigbildnern unter dem Einfluß von Wärme und Luft zum Teil durch Verdunstung verlorengehen. Die Produkte des alten Verfahrens sind mithin wertvoller als diejenigen des SCHÜZENBACH-Verfahrens, wenigstens im ungelagerten Zustande.

Diesen großen Vorzügen, zu denen noch der Vorteil besserer Ausbeuten kommt, steht nur der allerdings schwerwiegende Nachteil gegenüber, daß die Alkoholleistung pro Raumeinheit wesentlich kleiner als beim SCHÜZENBACH-Verfahren

ist und daß sich höhere Säuregrade (beispielsweise von 8—10% ab aufwärts), die auf Schnellessigbildnern spielend leicht zu gewinnen sind, nach dem langsamen Verfahren nur mit großer Mühe, meist überhaupt nicht erreichen lassen.

Die Gründe für die Tatsache, daß man nach dem ruhenden Verfahren nicht dieselben hohen Säuregrade gewinnen kann, sind nicht aufgeklärt; es läßt sich nur die Vermutung aussprechen, daß die weit ausgebreitete luftberührte Oxydationsoberfläche der Späne, auf der die Bakterien einander keine gegenseitige Konkurrenz bereiten, und die leichtere Möglichkeit, optimale Temperaturen einzuhalten, nicht nur für die Schnelligkeit der Säurebildung, sondern auch für die Höhe des erreichbaren Säuregrades ausschlaggebend ist, oder daß diejenigen Bakterienrassen, welche in den Schnellessigbildnern die günstigsten Lebensbedingungen finden, die leistungsfähigsten sind.

Apparate und Fabrikationsweise des Orleansverfahrens sind heute noch im großen und ganzen dieselben geblieben wie in alten Zeiten. Reihenweise und terrassenförmig liegen die Orleansfässer gestapelt übereinander, alle mit Ablaufhahn oder Schwanenhals zum Ablassen des fertigen Weinessigs und womöglich mit Trichterrohr aus Glas, Hartgummi oder Zinn zum Einfüllen neuer Maische versehen; je ein Luftloch an der vorderen und hinteren vertikalen Bodenfläche des liegenden Fasses sowie auf dem höchsten Punkte des Faßbauches dienen der Lufterneuerung. Zweckmäßig werden diese Luftöffnungen mit Fliegengaze verschlossen, um das Eindringen der Essigfliege zu verhindern. Ein im Faß angebrachtes Thermometer zeigt die jeweilige Temperatur der gärenden Maische an. Vielfach ist es Brauch, das obere Luftabzugsloch des Fasses mit einer schräg gestellten Schiefer- oder Glasplatte zu bedecken. Beschlägt sich diese mit Tau, so ist dies dem Praktiker ein willkommenes Zeichen starker Gärung.

Zur Füllung der Kufen dienen Maischen, die aus einem Gemisch von fertigem Weinessig und frischem Wein (bei Verschnittweinessigen aus Gemischen von Wein mit Spritessigmaischen) bestehen. Man verwendet je nach dem Belieben der Fabrikanten Maischen von 2% Säure + 4% Alkohol, 3% Säure + 3% Alkohol, 4% Säure + 2% Alkohol sowie andere, auch höherprozentige Zusammensetzungen und erzielt daraus Weinessige von mindestens 5—6% Säuregehalt. Die größte Oxydationswirkung wird erreicht, wenn man die Fässer nur halb voll Flüssigkeit füllt, da in diesem Falle die Oxydationsfläche, bezogen auf das Flüssigkeitsvolumen, am größten ist.

Nach Füllung der Fässer wird die Gärstube auf eine Temperatur von mindestens 20^0 gebracht. Der Inhalt der Fässer überzieht sich bei normalem Fabrikationsverlauf nach wenigen Tagen mit einer Essighaut; die Temperatur im Innern steigt um $2-3^0$ über die Außentemperatur. Die Erwärmung ist ein Symptom beginnender Essiggärung. Die Zeitdauer bis zur Fertigstellung des Essigs kann mehrere Wochen betragen. Von Zeit zu Zeit sinkt die immer dicker werdende Haut zu Boden, und eine junge Haut tritt an ihre Stelle. Die Essiggärung ist beendigt, wenn der Alkoholgehalt der Flüssigkeit bis auf einige Zehntelprozente verbraucht ist und sich die abzüglich des Verlustes äquivalente Menge Essigsäure gebildet hat. Absichtlich vermeidet man eine restlose Vergärung des Alkohols, um bei der nachfolgenden mehrmonatigen Lagerung ein feineres Aroma durch Bildung von Bukettstoffen zu erzeugen. Nunmehr werden die Fässer entweder ganz entleert, frisch gereinigt und von neuem beschickt, oder es wird nur ein Teil des fertigen Weinessigs abgelassen (etwa 10 *l* auf einmal) und durch weiteren Zusatz von Wein oder Weinmaische ergänzt, bis auch nach diesem, in gewissem Sinne kontinuierlichen Verfahren nach einiger Zeit eine Verschleimung, Kahmhefeinfektion oder eine natürliche Anhäufung der Bakteriensedimente die Reinigung von Grund auf empfehlenswert macht.

Auf jeden Fall muß, wie schon erwähnt, der Gärungsprozeß kurz vor vollkommener Beendigung unterbrochen werden; denn einerseits liegt die Gefahr nahe, daß die Essigsäure durch die Bakterien aufgezehrt wird, sobald Alkoholmangel eintritt, andererseits lehrt die Erfahrung, daß mit dem Verschwinden der letzten Alkoholreste eine auffallende plötzliche Verschlechterung der Qualität des erzeugten Produktes Hand in Hand geht, die in einer Wiedervernichtung der erzeugten Aromastoffe (Ester) ihre Erklärung findet.

In südlichen warmen Ländern betreibt man die Weinessigfabrikation zuweilen nur im Sommer, u. zw. im Freien. Die Gärungsfässer lagern dort bei warmer Temperatur, der Säuerung überlassen, auf dem sog. „Essigfelde“.

PASTEUR-Verfahren. Die von L. PASTEUR den Weinessigfabrikanten empfohlene Abänderung des alten Orleansverfahrens bestand vor allem in einem andersartigen, zweckmäßigeren Bau der Gärgefäße; PASTEUR nahm nicht liegende Fässer, sondern aufrechtstehende, flache, mit einem Deckel bedeckte Gärkufen; diese tragen Zulauföffnung und Ablaufrohr für Maische und Essig sowie Luftlöcher in derselben Anordnung wie die Orleansfässer. Die Kufen werden nicht allzuhoch mit Weinmaische angefüllt; da infolgedessen die Oxydationsoberfläche im Vergleich zum Maischequantum relativ größer ist als bei den Orleansfässern, kann der Gärungsprozeß wesentlich beschleunigt werden. PASTEUR lehrte die Orleansessigfabrikanten noch einen anderen wichtigen Kunstgriff, nämlich die Übertragung kleiner Hautstücke von Essigbakterien von einer gärenden Kufe auf die andere, u. zw. unter Anwendung pasteurisierter, d. h. durch Erhitzung auf 50–60° praktisch keimfrei gemachter Weinmaischen. Er schlug den Fabrikanten ferner vor, brauchbare, von Schleimessigbakterien und Essigälchen freie Essigbakterienhäute, die vorher auf künstlichen Nährflüssigkeiten gezüchtet worden waren, zu verwenden; aus den Zuchtgefäßen wurden die Häute auf die neu gefüllten Bottiche übergeimpft. Die Gärung setzte nach diesem Übertragungsverfahren wesentlich früher ein, so daß viel Zeit erspart wurde.

PASTEUR hat damit den Grundstock für den späteren Ausbau der Reinzucht gelegt; ja seine Methode war schon eine Art „natürlicher Reinzucht"; sie unterscheidet sich von der modernen Reinzucht nur dadurch, daß der Fabrikant damals noch nicht mit planmäßig ausgewählten Rassen, die in Reinzucht isoliert wurden, arbeitete, sondern daß er nur den zufällig aus der Luft oder aus dem fertigen Essig sich einfindenden entwicklungs- und säuerungskräftigsten Rassegemischen den Weg zu einer schnellen Entwicklung vorbereitete, so daß die eigentlichen Gärungsschädlinge, wie Kahmhefen, Schleimbakterien, und vor allem die im langsamen Verfahren besonders häufig auftretenden Essigälchen unterdrückt werden konnten. Unsere heutige Reinzucht hat dasselbe Endziel im Auge: größte Betriebssicherheit, Vermeidung von Störungen durch Infektion, Gleichmäßigkeit und Güte in der Qualität und Menge der gewonnenen Produkte. Die Reinzucht läßt sich beim alten, langsamen Verfahren in der Praxis in der Weise durchführen, daß man die Gär- und Lagergefäße durch Dampf, heißen Essig oder auch auf kaltem Wege durch Verwendung von Desinfektionsmitteln sterilisiert und jeden neuen Fabrikationsgang nur mit pasteurisierten Maischen beginnt. Eine wesentliche Erleichterung in der Reinhaltung der Gärgefäße bietet die neuerdings aufgekommene Verwendung von säurefesten Steinzeugkufen mit aufgeschliffenem Deckel. Diese sind viel leichter keimfrei zu halten als Holzgefäße.

Ein bewährter Essigbakterienstamm ist in Reinzucht seit Jahren in die Praxis eingeführt worden, das eingangs erwähnte Bacterium Orleanense, das, einmal akklimatisiert, große Vorzüge im Wachstum (trockene fest zusammenhängende dünne Decken), Schnelligkeit der Säurebildung und Säurewiderstandsfähigkeit besitzt und den gewonnenen Essigen klares Aussehen und gute Qualität verleiht.

Gut geeignet zur Bereitung *konz.* niedrigprozentiger Qualitätsweinessige ist auch das alte BOERHAAVE-Verfahren, das aber heute zweckmäßig nur noch in seiner von NOLDIN, Salurn, neuzeitlich abgeänderten Form angewendet werden sollte.

Beim BOERHAAVE-Verfahren arbeiten stets 2 Essigbildner, die mit Füllstoff, wie Essigspänen u. dgl., gefüllt sind, zusammen. Die Weinmaische wird abwechselnd alle 12 oder 24 h von einem Faß zum anderen gepumpt. Auf den Füllstoffen des jeweils entleerten Fasses vollzieht sich die Säuerung des Weinalkohols, die dann jedesmal bei periodischer Füllung unterbrochen wird, bis schließlich nach Tagen oder Wochen der Wein zu fertigem Weinessig geworden ist. Beim Druckluftverfahren nach NOLDIN werden ebenfalls je 2 große Bildner mit derselben Weinmaische beschickt. Da die großen Sammelräume beider Apparate durch eine weite Rohrleitung kommunizierend miteinander verbunden sind, steht die Maische in den Sammelräumen während der Gärung gleich hoch; doch ist die Menge der Flüssigkeit so bemessen, daß sie zur restlosen Füllung eines Apparates gerade ausreicht. Die letztere erfolgt meist einmal in 24 h mittels Druckluft. Zu diesem Zwecke wird zunächst der eine, dann der andere Bildner unter 0,5 *Atm.* Druck gesetzt und so die Weinmaische erst in den Füllstoffen des einen, dann in dem anderen Apparat in die Höhe gedrückt. Die in den als Bakterienträger dienenden Maiskolben zurückgehaltene Maische wird unter Einwirkung der ausgiebigen Lufterneuerung verhältnismäßig rasch in Essig verwandelt. Schleimbakterien und sonstige Infektionen finden bei diesem eine besonders gleichmäßige Verteilung gewährleistenden Überschwemmungssystem keinen günstigen Entwicklungsboden, so daß sich dieses Verfahren besonders gut zur rationellen Gewinnung niedrigprozentiger extraktreicher Qualitätsessige eignet.

Eintauchverfahren. Die von F. R. MICHAELIS in Luxemburg erfundenen Eintauchessigbildner verschiedenster Konstruktion sind als Abänderung des BOERHAAVE-Verfahrens anzusehen. Das Umfüllen der Maische von einem Faß in das andere wird hier dadurch vermieden, daß das in korbartigen Behältern befindliche Füllmaterial von Zeit zu Zeit in die Maische eingetaucht und wieder herausgezogen wird, oder daß die in einem Nebenbehälter befindliche Maische von Zeit zu Zeit in den eigentlichen Gärungsbehälter hineingedrückt und dann wieder abgelassen wird. Meines Wissens sind diese veralteten Konstruktionen jedoch heute nirgends mehr in Betrieb.

Dem SCHÜZENBACHschen Schnellessigbildner noch ähnlicher ist der MICHAELISsche Drehessigbildner; wie beim SCHÜZENBACH-Bildner erfolgt auch hier die Überschwemmung des Füllmaterials durch periodische Maischegüsse.

In seiner einfachsten Form besteht der Drehessigbildner aus einem liegenden Faß, das durch einen Lattenboden in einen größeren und kleineren Raum getrennt ist. Der erstere enthält den Füllstoff (Späne u. s. w.), der letztere die zur Umwandlung in Essig bestimmte Maische. Durch rasche Drehung des Fasses um seine Achse oder durch Rollen auf Schienen wird der Füllstoff mit Maische überschwemmt. Die Anfeuchtung und die Lufterneuerung ist bei diesem Überschwemmungssystem keine so ideale wie beim BOERHAAVE-Apparat; der natürliche Luftzug kann daher beim Drehessigbildner nicht vollkommen entbehrt werden. Der letztere Apparat ist in Frankreich und in der Schweiz vielfach in Gebrauch und hat in diesen Ländern eine gute technische Durchbildung erfahren. Die Drehung der Apparate, die bis zu den größten Dimensionen gebaut werden, erfolgt vielfach maschinell durch Zahnrad und Kettenübertragung. Die Bildner werden entweder in Achsenlagern um sich selbst gedreht, oder sie werden durch am Platze selbst drehende Rollen bewegt.

BOERHAAVE-Bildner, Eintauchbildner, Roll- und Drehbildner, haben ihre Vorzüge und Nachteile. Es lassen sich feine Qualitätsessige erzeugen, die in den geschlossenen, dem Luftzug wenig oder gar nicht ausgesetzten Apparaten recht aromatisch werden. Auch die Ausbeuten gegenüber dem Schnellessigverfahren sind bei diesen langsamen Verfahren besonders gut. Die Verschleimung des Füllmaterials ist vor allem bei den in häufiger Bewegung und Reibung gehaltenen Spänen der Drehbildner gering und kann, wenn sie wirklich eintreten sollte, leicht beseitigt werden. Als Nachteile der Apparate gelten ihre geringeren Leistungen und der große Mehraufwand an mechanischer Kraft gegenüber dem Schnellessigverfahren.

Andere Qualitätsessige.

Die in früheren Zeiten in Deutschland weitverbreitete Malzessig(Bieressig-)bereitung ist seit Anfang des vorigen Jahrhunderts durch den im Schnellessigverfahren hergestellten Spritessig mehr und mehr verdrängt worden und besitzt seit den letzten Jahrzehnten nur noch eine ganz untergeordnete Bedeutung. Neuerdings beginnen jedoch die der Gurken- bzw. Gemüsekonservenindustrie nahestehenden Kreise der Gärungsessiggewerbes sich für die Herstellung des in seiner Qualität wertvollen Erzeugnisses, das dem Weinessig kaum nachsteht, wieder mehr zu interessieren, da es sich zur Bereitung von Pickels nach englischem Muster als besonders geeignet erweist.

Als Ausgangsstoff dient helles oder dunkles Darrmalz, das aus möglichst weitgelöstem, langgewachsenem Grünmalz gewonnen sein soll; im übrigen arbeitet der Bieressigbrauer, oder wie er früher genannt wurde, der Essigsieder, in ganz ähnlicher Weise wie der Bierbrauer; nur wird die Maische zur Schonung der Diastase und zur Erzielung höchster Ausbeuten an vergärbarem Zucker bei relativ niedriger Temperatur (60–62°) verzuckert und, falls sie überhaupt aufgekocht wird, nochmals mit kleinen Mengen Malz, am besten 2% Grünmalz, zwecks Nachverzuckerung versetzt. Die abgeläuterte Würze erhält keinen Hopfenzusatz. Zur Vergärung, die bei normaler Raumtemperatur vorgenommen wird, dient hochvergärende Brauereihefe. Das Bestreben des Malzessigfabrikanten geht, im Gegensatz zur Bierbrauerei, dahin, hohe, der Theorie möglichst nahekommende Alkoholausbeuten und somit einen säurestarken Malzessig zu erzielen.

Der vor der Weiterverarbeitung in Klärfässern gut abgelagerte oder über Filterpressen blank filtrierte „Malzwein“ wird meist nach dem für die Weinessigfabrikation beschriebenen langsamen Verfahren (in Orleans- oder Pasteurkufen) in Essig umgewandelt. Das Schnellessigverfahren kommt für die Malzessigbereitung wegen der besonders starken Verschleimung der Späne weniger in Betracht, obgleich man die Schleimbildung durch Aufguß stark alkoholhaltiger (10–12%) Malzwürzen ganz wesentlich herabdrücken kann. Dagegen ist das Drehbildner- und BOERHAAVE-Verfahren, insbesondere das Druckluftverfahren nach NOLDIN, als geeignet anzusehen. In England, dem klassischen Lande der Malzessigfabrikation, wo der Spritessig infolge der besonderen steuerlichen Verhältnisse keinen festen Fuß fassen konnte, gewinnt man den Malzessig fast ausschließlich nach dem Generator- oder Rundpumpverfahren auf Generatoren von großen Dimensionen, die mit porösem Füllmaterial (vielfach Reisigbündeln oder Holzklötzen) beschickt sind. Ein bestimmtes großes Quantum Malzwein mit 6–8% Alkoholgehalt wird in ununterbrochener Folge mit Hilfe von großen Spritzrädern, die durch Maschinenkraft in dauernder langsamer Drehung gehalten werden, auf die Generatoren verteilt. Der große Unterschied zwischen diesem englischen Generatorverfahren, das in England gleichzeitig mit dem SCHÜZENBACH-Bildner auftauchte

und einem Engländer HAM patentiert wurde, besteht darin, daß die Maische bei einem Durchgang noch nicht ganz fertigen Malzessig liefert, sondern mit Hilfe von Pumpen wiederholt auf den Bildner zurückgegossen wird, bis zur vollkommenen Verarbeitung des Alkohols. Hierauf wird das Fertigprodukt abgelassen und der Generator mit neuer Malzmaische beschickt.

Getreideessig. Dem reinen Malzessig nahe verwandt und in der Qualität von ihm kaum zu unterscheiden ist der Getreideessig, der in England und anderen Ländern mit englischer Zunge (Amerika, Australien) aus ungemälzten Getreidearten unter Zusatz der gerade zur Verzuckerung ihrer Stärke notwendigen kleinen Malzmengen gewonnen wird.

Die fein gemahlenen Körner werden zunächst aufgeschlossen, d. h. mit oder ohne Druck gedämpft, um die in den Zellen eingeschlossene Stärke durch Verkleisterung der späteren Verzuckerung zugänglich zu machen. Das Malzmehl, welches Diastase enthält, wird dem aufgeschlossenen Getreide, nachdem es auf die Verzuckerungstemperatur von 60–62° abgekühlt ist, in verschiedenen Portionen zugesetzt, u. zw. wird die eine Hälfte des Malzes zur Hauptverzuckerung, die zweite Hälfte zur Nachverzuckerung verwendet. Nach beendigter Hauptverzuckerung (negativer Ausfall der Jodprobe) erfolgt das Abläutern der Würze und das Auswaschen der Treber mit heißem Wasser. Die durch das sog. Anschwänzwasser verdünnte Würze wird entweder auf 12° Balling gestellt oder durch Eindampfen auf 20° Balling konzentriert und bei der Temperatur von 60° mit dem Rest des Malzes der Nachverzuckerung unterworfen. Man kann auch, wie oben erwähnt, der erkalteten Würze 2% Grünmalz zusetzen und erreicht so die höchstmögliche Verzuckerung und Vergärung. Diese nachwirkende Kraft der Diastase macht sich auch noch während der alkoholischen Gärung der Würze geltend, indem sie die Reste der unverzuckerten Kohlehydrate allmählich in gärfähigen Zucker umwandelt. Zuweilen verflüssigt man auch das kalt eingeteigte Getreideschrot mit etwas Malzmehl, bringt hierauf durch Aufkochen die Stärke zur Verkleisterung, kühlt auf Verzuckerungstemperatur ab und vollendet nach abermaligem Malzzusatz die Hauptverzuckerung in der bereits angegebenen Weise.

Ebenso wie Getreidemaischen können auch Kartoffelmaischen auf Kartoffelessig verarbeitet werden.

Fruchtessige. In Deutschland wird die Bereitung von Essig aus Fruchtsäften (Beeren- und Kernobst) nur in ganz beschränktem Maße, teilweise nur zum Hausbedarf, betrieben, u. zw. vorzugsweise in Gegenden, die einen Überschuß an diesen Früchten produzieren. Man verwendet nur die reifsten, zuckerreichsten Obstsorten, läßt sie eine alkoholische Gärung durchmachen und gewinnt aus dem gelagerten Fruchtwein die entsprechenden Essige. Stark aromatische Früchte, wie Himbeeren u. s. w., liefern auch durch einfaches Ausziehen mit fertigem Essig die entsprechenden aromatischen Produkte.

In den Vereinigten Staaten, wo der Apfel(Cider-)essig als Nationalessig gilt und neben Spritessig in teilweise riesigen Betrieben hergestellt wird, preßt man die auf Obstmühlen gemahlenen Äpfel unter hydraulischem Druck ab, vergärt den Saft samt dem Nachpressen mit Obstweinhefen (vielfach unter Schwefelung zur Unterdrückung von Infektion), klärt den Apfelwein durch Filtration über Filterpressen unter Zusatz von Kieselgur und unterwirft ihn hierauf der Säuerung nach dem Schnellessig- oder Generatorverfahren. Das klarfiltrierte Fertigerzeugnis wird meist in einer Stärke von 5–6% in den Handel gebracht.

Haltbarkeitsfragen. Auf ein Moment ist bei der Gewinnung von Qualitätsessigen ein besonderes Schwergewicht zu legen, auf die Fabrikation haltbarer Produkte. Die nährstoffreichen Erzeugnisse der Qualitätsessigindustrie neigen zu nachträglicher Entwicklung von Organismen, die Aussehen und Aroma des Essigs herabsetzen, die vor allem die Essigsäure durch Oxydation im Laufe längerer Zeit vollkommen zerstören. Hier hat in erster Linie die Reinzucht einzugreifen. Bei der Fabrikation müssen die erwähnten minderwertigen Organismen durch absolute Reinzucht vollkommen ausgeschaltet werden; in zweiter Linie kommt eine lange Lagerzeit sowie die Pasteurisierung und Filtration der gewonnenen Essige in Betracht. Endlich wird darauf Bedacht zu nehmen sein, daß eine nachträgliche Infektion nicht wieder eintreten kann. Ebenso wie Wein müssen auch Qualitätsessige stets unter Luftabschluß gehalten, vor allem aber möglichst hochprozentig gewonnen und in den Handel gebracht werden, da eine starke Säure den besten natürlichen Schutz gegen Verderbnis darstellt.

Analytische Betriebskontrolle. Regelmäßige analytische Untersuchungen der Rohstoffe, insbesondere die Feststellung des Alkohol- und Säuregehalts der Maischen und der fertigen Essige, sind in Essigfabriken von größter Bedeutung. Einzig und allein mit Hilfe der chemischen Analyse können die jeweiligen Leistungen und Ausbeuteverhältnisse der Bildner ermittelt werden; keine, auch die geringfügigste Störung des Fabrikationsganges entgeht dieser Kontrolle.

Die Bestimmung des Essigsäuregehalts wird heutzutage fast allgemein durch Titration mit *n*-Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator ausgeführt; außer dem veralteten „Essigprober“, einer einfachen, graduierten Mischröhre, sind fast ausschließlich automatische Titrierapparate, sog. Essigprozentbüretten, in Gebrauch, die nicht, wie die sonst üblichen Büretten, die verbrauchten Laugenmengen in Kubikzentimetern angeben, sondern den Säureprozentgehalt direkt abzulesen gestatten, sodaß eine nachträgliche Umrechnung nicht nötig ist. Auch die althergebrachten Essigspindeln, die jedoch den Säureprozentgehalt infolge unvermeidlicher Fehlerquellen nur recht ungenau angeben, werden zuweilen noch angewendet, wenn man einen raschen, wenn auch nur oberflächlichen Überblick über den Säuregehalt der verschiedenen Essige eines Gesamtbetriebes gewinnen will.

Zur Feststellung des Alkoholgehalts gibt es nur eine einzige wirklich zuverlässige Methode: die Destillation und die Bestimmung des *spez. Gew.* der Destillate mit dem Pyknometer auf gewichtsanalytischem Wege oder auch mit Hilfe der Pyknometerspindel. Aus dem *spez. Gew.* des Destillats wird der Gehalt an Alkohol in Volumprozenten nach TRALLES in besonderen Tabellen ermittelt (vgl. Bd. **I**, 573). Einen guten, allerdings nicht vollkommen gleichwertigen Ersatz für das Pyknometer bietet die TRALLES-Spindel oder der LUTTER-Prober. Die von H. WÜSTENFELD und TH. FOEHR (*Dtsch. Essigind.* **1914**) angegebene Pyknometerspindel vereinigt die Genauigkeit des Gewichtspyknometers mit der Einfachheit der aräometrischen Messung, hat jedoch wegen der notwendigen sorgfältigen Handhabung keinen Eingang in die Praxis gefunden. Das gleiche gilt für das, wenn auch teuere, so doch außerordentlich empfehlenswerte Refraktometer von ZEISS, für welches H. FRINGS, Bonn, besondere Temperaturkorrektionstabellen ausgearbeitet hat. Es ist nur für das Laboratorium des Wissenschaftlers oder des geübten Praktikers bestimmt und zeitigt rasche und zuverlässige Ergebnisse, die an Genauigkeit den mit der TRALLES-Spindel, ja selbst dem Pyknometer erreichten Werten in nichts nachstehen. Leider sind auch Vaporimeter zur Ermittlung des Alkoholgehalts immer noch in Gebrauch, die auf dem Prinzip der Dampfspannung siedender Alkoholdämpfe beruhen. Eine Reihe von Fehlerquellen machen diese an und für sich leicht zu handhabenden Instrumente für eine genaue Analyse gänzlich unbrauchbar. Zur schätzungsweisen Alkoholbestimmung dient mitunter auch die von F. ROTHENBACH zu einem Alkoholkontrollinstrument umgebaute Essigspindel; bezüglich ihrer Genauigkeit gilt das über die Essigspindeln Gesagte.

Gasanalyse. Von der Versuchsanstalt der Essigfabrikanten im Institut für Gärungsgewerbe zu Berlin ist die BUNTEsche Gasbürette in verkürzter praktischer Form als Kontrollinstrument in den Betrieb der Essigfabriken eingeführt worden; sie dient zur Feststellung des Kohlensäuregehalts in den Abgasen und zur annähernden Ermittlung der Luftzugsgeschwindigkeit aus dem Sauerstoffgehalt der abziehenden Bildnerluft (*Dtsch. Essigind.* **1912**, 115). Auch H. FRINGS bedient sich zur fortlaufenden Betriebskontrolle insbesondere der Großraumbildner einer ORSATschen Gasbürette, die für den praktischen Betrieb zweckmäßig abgeändert wurde. Eine allgemeinere Verbreitung hat jedoch die Gasanalyse in Essigfabriken noch nicht gefunden.

Für Weinessigfabrikanten ist die chemische Analyse der Weinessige auf Weingehalt von Bedeutung; maßgebende Anhaltspunkte für die Beurteilung gibt hier die Bestimmung des zuckerfreien Extrakts. Sie wird teilweise auf direktem Wege durch Eindampfen einer bestimmten Menge Flüssigkeit in Platinschalen und wiederholte Aufnahme des Extrakts mit destilliertem Wasser bis zur vollkommenen Verjagung der Essigsäure sowie Trocknung im Wassertrockenschrank ausgeführt. Anstatt dieser direkten Methode wird heute die vom Reichsgesundheitsamt wegen ihrer Zuverlässigkeit empfohlene indirekte Extraktbestimmung mit Hilfe der TABARIÉschen Formel nach P. LEHMANN und J. GERUM fast allgemein angewandt (*Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **1912**, 787). Die Bestimmung der Asche und deren Alkalität sowie die neuerdings von G. REIF empfohlene Reaktion auf reduzierende Stoffe mittels FEHLINGscher Lösung nach ARBENZ (Acetylmethylcarbinol-Reaktion) geben weitere Anhaltspunkte für die Beurteilung der handelsüblichen Beschaffenheit eines Weinessigs.

Qualitätsanforderungen. Guter Essig soll klar und von reinem Geruch und Geschmack sein. Produkte die „erhebliche“ Mengen von Essigälchen enthalten oder durch Bakterien stark getrübt sind, gelten als „verdorben“ und sind daher nicht verkehrsfähig.

Verwendung. In früheren Zeiten war der Essig ein beliebtes Heilmittel und vor allem ein Antisepticum, das in der Medizin die weitestgehende Verwendung fand. Später ist er durch wirksamere Mittel so gut wie vollkommen verdrängt worden, so daß seine Verwendung nur auf wenige medizinische Präparate (essigsaure Tonerde, Bleiessig u. s. w.) beschränkt war, die aber wohl ausschließlich in den chemischen Fabriken aus Essigsäure hergestellt werden. Neuerdings jedoch wird dessen Anwendung zu äußerlichem Gebrauche in der Körperpflege von Mensch und Tier sowie zu Inhalationen auch von ärztlicher Seite wieder warm empfohlen (vgl. Säuretherapie unter „Literatur“). In der Nahrungsmittelindustrie ist der Essig dagegen ein weitverbreitetes Genußmittel. Er dient hauptsächlich zum Ansäuern von Speisen, Salaten u. s. w. sowie zum Einmachen von Früchten; ferner besitzt er ein großes Absatzgebiet in der Senffabrikation und in der

Herstellung der sauren Gemüse- und Fischkonserven. In der technischen Industrie dient aus denaturiertem Spiritus gewonnener Essig auch heute noch zur Gewinnung von Bleiweiß.

Wirtschaftliches. Der Spiritusverbrauch zur Essigfabrikation hat sich in den Vorkriegsjahren mit Ausnahme des Betriebsjahres 1909/10, wo er nur 14,1 Million. *l* reinen Alkohols betrug, in Grenzen zwischen 15 und 17 Million. *l* Alkohol bewegt. Während der Kriegsjahre trat naturgemäß aus Mangel an Rohstoff eine Einschränkung der Produktion ein; der Alkoholverbrauch für die Essigfabrikation schwankte in dieser Zeit zwischen 14 und 15 Million. *l*; ein weiterer Rückgang auf 13,5 Million. *l* erfolgte 1919/20. Nach einem Anstieg auf die Höhe der Kriegsjahre sank der Verbrauch in den Jahren 1922/23 und 1923/24 rapid auf 10,6 bzw. 7,4 Million. *l* reinen Alkohol, um schließlich nach langsamem Anstieg in den Betriebsjahren 1926–1928 eine gewisse Konstanz von rund 14 Million. *l* reinem Alkohol zu erreichen. Diese Zahl würde bei einer schätzungsweisen Durchschnittsausbeute von 70% einer Essigproduktion von 9,8 Million. *kg* reiner Säure im gesamten Deutschen Reiche = 1,5 *l* 10%igem Essig pro Kopf der Bevölkerung entsprechen. Dazu kommen noch etwa 4,2 Million. *kg* Speiseessigsäure, die auf rein chemischem Wege erzeugt wurden, so daß z. Z. der Gärungsspritessig $^2/_3$, die chemische Säure $^1/_3$ des Gesamtsäurebedarfs der Bevölkerung deckt. Nach dem Gesetz über das Branntweinmonopol vom 26. Juli 1918 sind die Essigfabriken auf Grund ihres Spiritusbedarfs im Jahre 1914 kontingentiert, desgleichen die Betriebsrechte für die Herstellung von Speiseessigsäure, so daß eine gewisse Stabilität im Absatz zwischen diesen beiden Industrien eingetreten ist.

Über die Höhe der Weinessig-, Malz- und Obstessigproduktion lassen sich keine zahlenmäßigen Angaben machen, da statistische Angaben hierüber nicht existieren.

Für die Herstellung von technischem Essig zur Bleiweißbereitung sind in den letzten beiden Betriebsjahren 1926–1928 etwa 100 000 *l* reiner Alkohol pro Jahr im Durchschnitt bezogen worden, die sich auf 3 Fabriken verteilen. Diese an sich geringe Produktion wird hauptsächlich deshalb aufrechterhalten, weil die Qualität des mit Gärungsessig erzeugten Bleiweiß nach Auffassung der Fachleute besser sein soll.

Handel. Die Einfuhr von Essig in Deutschland ist gering. Sie betrug beispielsweise im Jahre 1928 60 *dz* gewöhnlichen Speiseessig einschließlich Fastagen sowie 69 *hl* Weinessig. Dagegen wurden nicht unbeträchtliche Mengen Auslandswein zur Weinessigfabrikation (23 136 *dz*) eingeführt. Es handelt sich dabei meist um Südweine spanischer, italienischer und griechischer Herkunft.

Die Ausfuhr von Weinessig betrug 1928 90 *dz*, die Ausfuhr von anderem Essig (meist Spritessig) 941 *dz*.

Literatur: M. DELBRÜCK und A. SCHROHE, Hefe, Gärung und Fäulnis. Berlin 1904. – J. FONTENELLE, Die Essigfabrikation nebst einem Anhang über Senfbereitung. 8. Aufl., bearbeitet von JOH. E. BRAUER-TUCHORZE. Leipzig 1921. – P. HASSACK, Gärungsessig. Wien und Leipzig 1904. — Vinagre de Alcohol, de Cidra y de Malta, de la Cidra y del Zumo des Uvas New-York 1919. – HEINZELMANN, Die Erfindungen auf dem Gebiete der Essigfabrikation. Berlin 1914. Selbstverlag des Instituts für Gärungsgewerbe, Berlin. – W. HENNEBERG, Zur Biologie des Essigaales, 1899. – Derselbe, Handbuch der Gärungsbakteriologie. Bd. I: Allgemeine Gärungsbakteriologie, Praktikum, Betriebsuntersuchungen. Bd. II: Spezielle Pilzkunde unter besonderer Berücksichtigung der Hefe-, Essig- und Milchsäurebakterien. Berlin 1926. – v. KAPFF, Die Säuretherapie, ihre Entstehung, wissenschaftliche Begründung und praktische Anwendung. Verlag der Ärztlichen Rundschau, O. Gmelin. München 1924. – AL. KOSSOWICZ, Einführung in die Mykologie der Genußmittel und in die Gärungsphysiologie. Berlin 1911. — FR. LAFAR, Die Essigsäuregärung. Sonderabdruck aus Handbuch der technischen Mykologie. Jena 1913, Bd. V. – H. MUCHOW, Der Essig als Mittel der Gesundheitspflege für Mensch und Tier. München 1926/27. — P. PACOTTET et L. GUITTONNEAU, Eaux-De-Vie et Vinaigres. Paris 1913. – L. PASTEUR, Études sur le vinaigre. Paris 1868. Deutsche Übersetzung von E. BORGMANN, Der Essig, seine Fabrikation und Krankheiten sowie Mittel, den letzteren vorzubeugen. Braunschweig 1878. – F. ROTHENBACH, Die Untersuchungsmethoden und Organismen des Gärungsessigs und seiner Rohstoffe. Berlin 1907. – A. WAGNER, Die Herstellung von Essigsäure, Gärungsessig, Buttersäure, Citronensäure und Milchsäure. 2 Bde. Wien und Leipzig 1926. – H. WÜSTENFELD, Technologie der Essigfabrikation. Berlin 1929. – Entwürfe zu Festsetzungen über Essig und Essigessenz. Herausgegeben vom Reichsgesundheitsamt. Berlin 1929. — Zeitschriften: Die deutsche Essigindustrie. Jahrgänge 1897–1928. Berlin. – The Fruit Products Journal and American Vinegar Industry. New York. – Kalender für die landwirtschaftlichen Gewerbe. Jahrgang 1928. I. und II. Teil. Berlin.

Wüstenfeld.

Essigsäure (Methan-carbonsäure; Äthansäure; Acidum aceticum), $CH_3 \cdot CO_2H$. Als Gärungsessig schon im Altertum bekannt. Bildung und Gewinnung bei der Trockendestillation des Holzes von GLAUBER (1648) beschrieben. Konzentrieren verdünnter Essigsäure durch Gefrierenlassen lehrten TACHENIUS (1666) und STAHL (1697), der später auch Vorschriften für die Herstellung *konz.* Essigsäure aus Kaliumacetat und Schwefelsäure gab. Verbesserungen der Konzentrierungsverfahren stammen von WESTENDORF (1722), LAURAGUAIS (1759) und LOWITZ (1789). Die Bezeichnung „Eisessig“ („vinaigre glacial“) führte DURANDE (1777) ein.

Klare, farblose, sauer riechende und selbst in großer Verdünnung sauer schmeckende, flüchtige und bei niedriger Temperatur krystallisierende Flüssigkeit,

die in jedem Verhältnis mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform u. s. w. ist. Reine wasserfreie Essigsäure (Eisessig) erstarrt bei + 16,60° (BOUSFIELD und LOWRY, *Journ. chem. Soc. London* **99**, 1437 [1911]). Neue, besonders exakt ausgeführte Bestimmungen ergaben die Werte 16,51 (K. HESS, private Mitteilung) bzw. 16,55 bis 16,60 (Laboratorium der HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G., Konstanz). Erstarrungspunkt von Lösungen verschiedener Konzentration (KRAUSE[1], S. 384; vgl. auch BEILSTEIN[2] **2**, 99; LANDOLT-BÖRNSTEIN[3] **2**, 1428 und Erg.-Bd. **2**, 212):

Temperatur	%	Temperatur	%	Temperatur	%	Temperatur	%
10,01	95,9	11,81	97,0	13,25	98,0	14,96	99,1
10,17	96,0	11,95	97,1	13,40	98,1	15,12	99,2
10,34	96,1	12,09	97,2	13,55	98,2	15,29	99,3
10,50	96,2	12,23	97,3	13,70	98,3	15,47	99,4
10,66	96,3	12,37	97,4	13,86	98,4	15,65	99,5
10,83	96,4	12,52	97,5	14,01	98,5	15,84	99,6
10,99	96,5	12,66	97,6	14,17	98,6	16,05	99,7
11,16	96,6	12,81	97,7	14,32	98,7	16,28	99,8
11,32	96,7	12,96	97,8	14,49	98,8	16,51	99,9
11,48	96,8	13,10	97,9	14,64	98,9	16,75	100,0
11,65	96,9			14,80	99,0		

$D^{20} = 1{,}0497$. *Spez. Gew.* wässeriger Essigsäurelösungen von verschiedener Konzentration (nach OUDEMANS, s. KRAUSE 383; vgl. auch BEILSTEIN **2**, 100; LANDOLT-BÖRNSTEIN **1**, 275; Erg.-Bd. **1**, 212; Int. Crit. Tables[4] **3**, 123):

Prozente Essigsäure	*Spez. Gew.* bei			Prozente Essigsäure	*Spez. Gew.* bei		
	12°	15°	20°		12°	15°	20°
1	1,0011	1,0007	0,9997	81	1,0777	1,0747	1,0698
5	1,0073	1,0067	1,0055	82	1,0776	1,0746	1,0696
10	1,0151	1,0142	1,0126	83	1,0775	1,0744	1,0694
15	1,0225	1,0214	1,0195	84	1,0773	1,0742	1,0691
20	1,0297	1,0284	1,0261	85	1,0770	1,0739	1,0688
25	1,0365	1,0350	1,0324	86	1,0767	1,0736	1,0684
30	1,0429	1,0412	1,0383	87	1,0763	1,0731	1,0679
35	1,0489	1,0470	1,0437	88	1,0758	1,0726	1,0674
40	1,0543	1,0523	1,0488	89	1,0752	1,0720	1,0668
45	1,0593	1,0571	1,0534	90	1,0745	1,0713	1,0660
50	1,0638	1,0615	1,0575	91	1,0737	1,0705	1,0652
55	1,0678	1,0653	1,0611	92	1,0728	1,0696	1,0643
60	1,0711	1,0685	1,0642	93	1,0718	1,0686	1,0632
65	1,0739	1,0712	1,0667	94	1,0706	1,0674	1,0620
70	1,0761	1,0733	1,0686	95	1,0692	1,0660	1,0606
75	1,0775	1,0746	1,0697	96		1,0644	1,0589
76	1,0777	1,0747	1,0699	97		1,0625	1,0570
77	1,0778	1,0748	1,0700	98		1,0604	1,0549
78	1,0778	1,0748	1,0700	99		1,0580	1,0525
79	1,0778	1,0748	1,0700	100		1,0553	1,0497
80	1,0778	1,0748	1,0699				

Das *spez. Gew.* wächst also mit zunehmender Konzentration bis zu einem Säuregehalt von etwa 77% und nimmt dann von einer Konzentration von etwa 80% an wieder ab. Volumenvermehrung beim Schmelzen eines Kilogramms Eisessig

[1] KRAUSE, E., Erzeugnisse der Holzverkohlung. In: Die Untersuchung landwirtschaftlich-gewerblich wichtiger Stoffe. Herausgegeben von J. KÖNIG, 5. Aufl., Berlin 1926, Bd. 2, S. 320–391. (Auch erschienen als Privatdruck: Untersuchungsmethoden für die Erzeugnisse der Holzverkohlung, Konstanz 1922.)

[2] BEILSTEINs Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl., 2. Bd. Berlin 1920.

[3] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl. Herausgegeben von W. A. Roth und K. Scheel. 2 Bde. Berlin 1923. 1. Erg.-Bd.: Berlin 1927.

[4] International Critical Tables of numerical Data—Physics Chemistry and Technology, Bd. 1 ff. New York 1926.

(*Schmelzp.* 16,6°) 159,5 cm^3; Schmelzwärme 46,42 *Cal.* (DE VISSER, *Ztschr. physikal. Chem.* **9**, 767; vgl. auch BEILSTEIN **2**, 101). Kp_{760} 118,1° (korr.) (BEILSTEIN **2**, 100; Int. Crit. Tables **3**, 238); nach HAUSBRAND[1], S. 127, 118, 7—119,2°; aus Dampfdruckmessungen (von RAMSEY und YOUNG, *Journ. chem. Soc. London* **59**, 903) berechnet: 118,5°. Mittlere spezifische Wärme für das Temperaturbereich $t-t_1{}^0$: 0,467 + 0,000516 $t+t_1$); HAUSBRAND (S. 127) rechnet mit 0,5265 für reine flüssige Essigsäure, mit 0,4008 für Essigsäuredampf (s. auch *Ann. Chim.* **234**, 322; *Journ. prakt. Chem.* [2] **24**, 307; *Ztschr. physikal. Chem.* **7**, 434 [1891]). Verdampfungswärme 84 *Cal.* (20°), 97,05 *Cal.* (*Kp*), (LANDOLT-BÖRNSTEIN **2**, 1481); 111 *Cal.* (18°) (ROTH, LANDOLT-BÖRNSTEIN, Erg.-Bd. **1**, 805); HAUSBRAND rechnet mit dem zu niedrigen Wert 75,5 *Cal.* Kritische Temperatur 321,5° (*B.* **15**, 2463 [1882]) bzw. 321,6° (Dublin Proc. **12**, 374 [1910]). Über Dampfdrucke der reinen Substanz und der wässerigen Lösungen s. LANDOLT-BÖRNSTEIN, S. 1365 und 1402, Int. Crit. Tables **3**, 238 und 306, WREWSKI u. s. w., *Ztschr. physikal. Chem.* **133**, 362 [1928]; Konzentration von Flüssigkeit und Dampf bei der Destillation wässeriger Lösungen: BERGSTRÖM[2], S. 15; HAUSBRAND, S. 126 bis 128, 232—239. Essigsäure ist im flüssigen Zustande weitgehend, in dampfförmigem teilweise assoziert. Dissoziationswärme bei Annahme von Doppelmolekülen 15 *kcal.* pro *Mol.* Verteilungskoeffizienten für Essigsäure in Wasser und Benzol, Äther, CCl_4 u. s. w.: LANDOLT-BÖRNSTEIN, S. 744—748 und Erg.-Bd. S. 297.

Technische Darstellung. Hierfür kommen hauptsächlich folgende Verfahren in Betracht: I. Oxydation von Alkohol unter Mitwirkung von Essigbakterien.

II. Oxydation von Acetaldehyd, der entweder aus Acetylen oder aus Alkohol gewonnen werden kann.

III. Aufarbeitung des bei der Holzverkohlung erhaltenen „Holzessigs", u. zw. entweder durch Zersetzen aus dem Holzessig hergestellter Acetate, hauptsächlich von Calciumacetat („Graukalk"), mit anorganischen Säuren (meist Schwefelsäure) oder durch Konzentrieren der verdünnten Essigsäure des entteerten Holzessigs.

IV. Vergären von kohlehydrat- bzw. cellulosehaltigen Rohstoffen.

Über die Herstellung von Gärungsessig nach I. s. Essig, Bd. **IV**, 616. Die Verarbeitung von Gärungsessig auf *konz.* Essigsäure kommt nur ausnahmsweise in Betracht. Die wichtigste Rolle hat jahrzehntelang die Essigsäurefabrikation aus Graukalk gespielt. Dieses Verfahren ist aber von der Essigsäuresynthese aus Acetaldehyd überflügelt worden. In Ländern mit billigem Alkohol kann die Herstellung von Acetaldehyd aus Alkohol vorteilhafter als die Synthese aus Acetylen sein. Neuerdings bemüht sich die Holzdestillationsindustrie, die Essigsäuregewinnung aus Holzessig durch Anwendung direkter Konzentrierungsverfahren wettbewerbsfähig mit der Synthese zu machen. Diese Konzentrierungsverfahren haben auch für diejenigen Industrien Bedeutung erlangt, die bei der Verarbeitung von *konz.* Essigsäure verdünnte Abfallsäuren erhalten (wie z. B. die Acetatseideindustrie, s. d. unter Kunstseide sowie Acetylcellulose, Bd. **I**, 124). Neue, auch industriell bedeutungsvolle Ausblicke eröffnen die Versuche, Acetylen für die Essigsäuresynthese nicht aus Carbid, sondern aus Methan (*D. R. P.* 406 200, R. ANDRIESSEN und *Ciba*) oder anderen einfachen gasförmigen oder flüssigen Kohlenstoffverbindungen zu gewinnen oder gar, von derartigen Ausgangsstoffen ausgehend, durch direkte Synthese zum Acetaldehyd bzw. zur Essigsäure zu gelangen. Auch die Vorschläge, aus billigen kohlehydrat- bzw. cellulosehaltigen Rohmaterialien durch Gärung Essigsäure zu gewinnen, dürften neuerdings technische Bedeutung erhalten.

[1] HAUSBRAND E., Die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillierapparate. 4. Aufl. Berlin 1921.

[2] BERGSTRÖM H., Grunder för beräkningar vid destillation av vätska- blandningar i kolonnapparater. Stockholm 1917.

Tabelle 1. **Gewinnung von Acetaldehyd.**

1. Aus Acetylen[1] durch Anlagerung von Wasser in Gegenwart von *Hg*-Verbindungen in saurer Lösung.		
G. BOITEAU	*E. P.* 15919 [1914]	*Hg*-Acetat in H_2SO_4
BRITISH CELLULOSE & CHEM. MANUF. CO.	„ „ 151 086 [1916]	Apparatur aus *Pb* mit Überzug von PbO_2
CHEMISCHE FABRIK *Griesheim* bzw. N. GRÜNSTEIN[1]	*D. R. P.* 250 356 [1910] *Can. P.* 134 792 *E. P.* 29073 [1910]	H_2SO_4 oder andere Säuren; 15–25°; Aussalzen des Acetaldehyds oder Extraktion mit Lösungsmitteln; s. auch *Ö. P.* 62490 [1911] und *Ung. P.* 53384 [1911]
„	*D. R. P.* 253 707 [1910]	Regelung von Konzentration und Temperatur bei Verwendung anderer Säuren als H_2SO_4 oder *HCl*
„	„ „ „ 253 708 [1911]	Extraktion d. Acetaldehyds mit Lösungsmitteln bei Verwendung anderer Säuren als H_2SO_4
„	*F. P.* 425 057 [1910]	Säuren verschiedener Konzentration; bei höherer Konzentration Herabsetzung der Reaktionstemperatur und umgekehrt
„	*D. R. P.* 267 260 [1910] *Ö. P.* 62490 [1911]	Absorption des C_2H_2 unter Ausschluß von Luft in einer C_2H_2-Atmosphäre
„	*D. R. P.* 270 049 [1910] *Ö. P.* 62490 [1911]	Abdestillieren des Acetaldehyds im Vakuum
„	*D. R. P.* 307 518 [1913]	Regenerieren des *Hg*-Schlammes durch Erhitzen bis zur Verkohlung der organ. Stoffe
„	„ „ „ 360 417 [1916] *A. P.* 1 431 301 [1922] *Can. P.* 262 271 [1926] *E. P.* 143 891 [1920]	Anodische Regenerierung der mehr als 10% *Hg*-Salze enthaltenden sauren Reaktionsflüssigkeit; s. auch *F. P.* 518 104 [1919], *Ö. P.* 88815 [1917], *Schw. P.* 90091 [1919], *Ung. P.* 82258
„	*D. R. P.* 360 418 [1917] *A. P.* 1 431 301 [1922] *Can. P.* 262 271 [1926] *E. P.* 143 881 [1920] *F. P.* 518 104 [1919]	Regenerierung der sauren Reaktionsflüssigkeit mit Wechselstrom an *Hg*-Elektroden; s. auch *Ö. P.* 88815 [1917], *Schw. P.* 90091 [1919], *Ung. P.* 86844
„	*D. R. P.* 408 181 [1916] *A. P.* 1 477 951 [1920] *Ö. P.* 92319 [1919] *Schw. P.* 83125 [1919]	Gleichzeitige Zufuhr von Sauerstoff in solchen Mengen, daß nur die *Hg*-Verbindungen regeneriert werden; Gegenwart von Sauerstoffüberträgern; s. auch *Ung. P.* 82200
„	*D. R. P.* 425 665 [1913] *A. P.* 1 184 177 [1916] *E. P.* 15669 [1914]	Mittlere Säurekonzentration (15–35% H_2SO_4); ununterbrochenes Durchleiten von überschüssigem C_2H_2; 50–80°; s. auch *F. P.* 474 246 [1914], *Schw. P.* 71806 [1916]
COMPAGNIE DES PRODUITS CHIMIQUES D'ALAIS ET DE LA CAMARGUE	*D. R. P.* 369 353 [1920] *A. P.* 1 343 715 [1920] *Can. P.* 214 472 [1921] *E. P.* 130 650 [1918]	Kreislauf der Reaktionsflüssigkeit; kontinuierliche Destillation des Acetaldehyds im Vakuum; Apparatur; s. auch *Schw. P.* 87754 [1919]
Consortium	*A. P.* 1 096 667 [1914] *E. P.* 6000 [1912] *F. P.* 455 370 [1913]	Überschüssiges C_2H_2 im Kreislauf; H_2SO_4 unter 6%; 70–80°; Regenerierung des *Hg*-Schlammes durch anodische Oxydation in alkalischer Lösung
„	*A. P.* 1 107 019 [1914] *E. P.* 16848 [1913] *F. P.* 460 553 [1912]	Überschüssiges C_2H_2 im Kreislauf; kontinuierliche Kondensation des vom C_2H_2 mitgeführten Acetaldehyds; s. auch *Ö. P.* 80901 [1916]
„	*A. P.* 1 489 915 [1924] *E. P.* 16957 [1914]	C_2H_2-Überschuß; 80°; Regelung der Temperatur durch C_2H_2-Geschwindigkeit; 6 bis 35% H_2SO_4; kontinuierliche Zugabe von H_2O
„	„ „ 5132 [1915] *Schw. P.* 74446 [1917]	Kontinuierliches Verfahren; 80–90°; Gegenwart von Eisessig; *Fe*- oder *Ni*-Apparatur
„	*D. R. P.* 309 103 [1916] *Schw. P.* 79339 [1918]	Überschüssiges C_2H_2 im Kreislauf; Gegenwart von *Fe*-(II)-Salzen
„	*D. R. P.* 309 104 [1916] *Schw. P.* 79339 [1918]	Überschüssiges C_2H_2 im Kreislauf; Gegenwart von *Fe*(II)- oder *Fe*(III)-Salzen; 6 bis 35% H_2SO_4; Temperatur unter dem Siedepunkt der Reaktionsflüssigkeit

[1] Über die Priorität der Erfindung s. *Ztschr. angew. Chem.* **31**, I, 148, 180, 220 [1918]; **32**, I, 32, 104, 132, 224, 335, 336, 396 [1919]; **33**, I, 72 [1920]; Die chemische Fabrik **1928**, 305.

Consortium	*D. R. P.* 383 528 [1917]	Kreislauf des überschüssigen C_2H_2 über der Reaktionsflüssigkeit; 80–90°; Regelung der Temperatur durch C_2H_2-Geschwindigkeit
"	*Can. P.* 274 219 [1927] *E. P.* 260 305 [1925] *F. P.* 623 665 [1926]	Kontinuierliches Kreislaufverfahren; C_2H_2-Überschuß; Gegenwart von *O*-haltigen Lösungsmitteln; erhöhter Druck
"	*Can. P.* 269 078 [1927] *E. P.* 264 791 [1926], Zus. zu *E. P.* 257 622 [1926]	Nebenprodukt bei der Herstellung von Acetalen aus C_2H_2 und H_2O-haltigem Alkohol; s. auch *F. P.* 620 594 [1926]
"	*D. R. P.* 315 656 [1918]	*HgO* durch anodische Oxydation von *Hg* in Gegenwart organischer Schutzkolloide
"	" " " 315 657 [1918]	*HgO* aus *Hg*-haltigem *HgO* durch Behandeln mit Lösungen organischer Schutzkolloide
"	" " " 317 703 [1918]	Abtrennen von *Hg* aus dem Reaktionsschlamm durch Behandeln mit Stoffen, die *Hg*-Salze in komplexe oder unlösliche Formen überführen
"	" " " 319 476 [1918]	Abtrennen von *Hg* aus dem Reaktionsschlamm durch Zusatz wasserstoffentwickelnder Metalle
"	" " " 332 202 [1917]	Abtrennen von *Hg* aus dem Reaktionsschlamm durch Trocknen unter 155°
"	" " " 356 507 [1918]	*HgO* durch anodische Oxydation von *Hg* in Sodalösung
J. Crosfield & Sons Ltd.	*E. P.* 124 704 [1918]	Gegenwart von Mangan- oder Permangansäure oder deren Salzen
	" " 125 926 [1918]	Gegenwart von H_2O_2
	" " 131 084 [1918]	Gegenwart von CeO_2, PbO_2 oder MnO_2
H. Dreyfus	*A. P.* 1 310 743 [1919] " " 1 310 984 [1919] *E. P.* 105 064 [1917] " " 106 483 [1917] *F. P.* 487 411 [1916]	3–10% *Hg*-Verbindungen; etwa 35°; C_2H_2-Unterschuß; starkes Rühren; Apparatur aus Ton oder *Pb* mit einem Überzug aus *Pb*-Verbindungen; s. auch *Schw. P.* 78947 u. 89373 [1917]
"	" " 479 656 [1914] " " 20201 [1917] " " 20202 [1917]	Gegenwart von Essigsäure in hoher Konzentration
"	*A. P.* 1 361 974 [1920] *E. P.* 115 899 [1917]	Apparatur aus *Fe-Si*-Legierungen
Elektrizitätswerk Lonza A.-G.	*D. R. P.* 310 994 [1918]	*HgO* durch Oxydation von *Hg* mit Luft und Stickoxyden
"	" " " 311 173 [1918]	*HgO* durch anodische Oxydation von *Hg* in alkalischer Lösung
"	" " " 370 028 [1921] *F. P.* 545 697 [1922] *Schw. P.* 91556 [1921]	*HgO* aus *Hg* durch Destillation unter 500° in Gegenwart von Luft
Bayer	*D. R. P.* 291 794 [1913] *F. P.* 469 497 [1914]	Gegenwart organischer Sulfosäuren oder ihrer *Hg*-Salze
"	*D. R. P.* 305 182 [1916]	Gleichzeitiges Einleiten von Luft oder Sauerstoff
M. L. B.	" " " 292 818 [1914] *A. P.* 1 151 928 [1915] *A. P.* (Reissue) 14063 [1916]	Gegenwart von schwachen Oxydationsmitteln, z. B. von *Fe*-(III)- oder *Mn*-(III)-Verbindungen; s. auch *E. P.* 24153 [1914]
"	*D. R. P.* 293 070 [1914] *A. P.* 1 151 928 [1915] *A. P.* (Reissue) 14063 [1916]	Gegenwart von schwachen Oxydationsmitteln und metallischem *Hg*; s. auch *E. P.* 24153 [1914]
"	*D. R. P.* 299 466 [1914]	Regenerierung des *Hg*-Schlammes mit *Fe* (III)-Verbindungen
"	" " " 299 467 [1914] *A. P.* 1 151 929 [1925] *A. P.* (Reissue) 14064 [1916]	Gegenwart starker Oxydationsmittel und kontinuierliche Entfernung des Acetaldehyds; s. auch *Schw. P.* 71651
"	*D. R. P.* 315 021 [1915]	Nebenprodukt bei der Herstellung von Estern aus Säuren und Alkoholen in Gegenwart von *Hg*-Verbindungen und C_2H_2
Ciba	*A. P.* 1 319 365 [1919] *E. P.* 130 138 [1918] *F. P.* 491 466 [1918]	Elektrolytische Regenerierung des *Hg*-Schlammes in Gegenwart von *O*-Überträgern

I. G.	*E. P.* 278 324 [1927]	Verdünntes C_2H_2 bei 80° in guter Verteilung; erhöhter Druck
A. Jouve	*F. P.* 552 152 [1921]	Gegenwart von $FeCl_3$
H. Plauson	*A. P.* 1 471 058 [1923] *E. P.* 156 147 [1920] *F. P.* 532 909 [1921] *Schw. P.* 98557 [1921]	Durchleiten von C_2H_2 durch eine poröse Anode, in deren Poren *Hg*-Verbindungen sich befinden; 1,5–2 *V*
D. Sakom	*D. R. P.* 389 403 [1920]	C_2H_2 im Gegenstrom zur verstäubten Reaktionsflüssigkeit
H. Sander	*F. P.* 524 752 [1920]	Gegenwart von H_2SO_4 und *Hg*-Verbindungen
The Shawinigan Water & Power Co. bzw. Canadian Electro Prod. Co.	*A. P.* 1 384 842 [1921] *A. P.* (Reissue) 15434 [1922] *Can. P.* 218 373 [1922] *E. P.* 132 557 [1918]	Unter 6% H_2SO_4; Temperatur unter 66°; erhöhter Druck; s. auch *Schw. P.* 89237 [1919]
"	*Can. P.* 270 333 [1927] *E. P.* 208 689 [1923]	3–40% H_2SO_4; C_2H_2-Überschuß; Temperatur unter dem *Kp* der Reaktionsflüssigkeit
Société des Aciéries & Forges de Firminy	*E. P.* 124 194 [1919] *E. P.* 132 529 [1919] *Schw. P.* 88185 [1919]	Gegenwart von *Fe*- und *V*-Salzen; 65°; elektrolytische Regenerierung der Reaktionsflüssigkeit
Société anonyme de produits chimiques établissements Malétra	*A. P.* 1 436 550 [1922] *E. P.* 140 784 [1920] *F. P.* 497 479 [1919]	30–35% H_2SO_4; Gegenwart von Fe_2O_3; 70–83°; s. auch *Schw. P.* 89717 [1920]
	E. P. 165 085 [1921] *F. P.* 23148 [1920]	Regenerierung der Reaktionsflüssigkeit mit HNO_3 oder elektrolytisch
Société chimique des usines du Rhône	*D. R. P.* 428 930 [1924] *A. P.* 1 532 190 [1925]	Gegenwart von *Cu*-Salzen; s. auch *E. P.* 238 520 [1924] und *F. P.* 597 929
Stockholms Superfosfat Fabriks A. B.	*D. R. P.* 424 068 [1920] *A. P.* 1 501 502 [1924] *Can. P.* 220 175 [1922] *E. P.* 155 775 [1920] *F. P.* 530753 [1920]	Kontinuierlicher Kreislauf der Flüssigkeit; Reinigung und anodische Oxydation außerhalb der Reaktionskammer; s. auch *Schwd. P.* 54703 [1919] und *Schw. P.* 93577 [1920]
H. Otto Trauns Forschungslaboratorium G. m. b. H.	*D. R. P.* 322 600 [1918] *E. P.* 155 835 [1920]	Amalgamierte Filterelektrode für C_2H_2-Hydratation; s. auch *E. P.* 181 848 [1921]
The Tokyo Industrial Lab.	*Jap. P.* 38752 [1921]	25% H_2SO_4; 40°; Gegenwart von *Fe*-Acetat
Union Carbide Co. bzw. Electric Furnace Prod. Co.	*A. P.* 1 213 464 [1917] *Can. P.* 181 656 [1918]	Gegenwart von $KHSO_4$; 70–75°
	A. P. 1 213 487 [1917] *Can. P.* 181 655 [1918]	Gegenwart von Salzen schwacher Säuren, z. B. Boraten; s. auch *Norw. P.* 28537 [1916]
"	" " 30588 [1918]	Regenerierung des *Hg*-Schlammes mit Cl_2
"	*A. P.* 1 247 270 [1917] *Can. P.* 181 657 [1918] *Norw. P.* 31190 [1917]	Leiten des C_2H_2 bei 70–80° nacheinander durch mehrere Gefäße mit der Reaktionsflüssigkeit
S. Utheim	*Dän. P.* 23175 [1918]	Gegenwart von Verbindungen der *Fe*-Gruppe
Verein f. chem. Ind.	*D. R. P.* 419 435 [1924]	Regenerieren des *Hg*-Schlammes mit Wasserdampf
Dr. A. Wacker, Ges. f. elektrochemische Industrie m. b. H.	*F. P.* 522 050 [1920]	*Hg*-Salze aus *Hg* durch Behandeln mit Säuren, O_2 und Stickoxyden
"	*D. R. P.* 361 439 [1921]	*Hg* aus *Hg*-Schlamm durch Überhitzen
"	" " " 373 368 [1920]	*Hg*-Salze aus feinverteiltem *Hg* mit Cl_2 in Gegenwart von Katalysatoren und O_2
G. Weinmann	" " " 362 983 [1920] *Schw. P.* 91865 [1919]	Gegenwart von Salzen starker Säuren mit schwachen Basen

2. Durch katalytische Dehydrierung von Äthylalkohol.

BASF	*E. P.* 21367 [1912]	Geringer Partialdruck des Alkohols
"	*D. R. P.* 275 518 [1913]	Über *Ru* oder *Ru*-Verbindungen
"	" " " 397 212 [1921] *E. P.* 199 886 [1922]	Über Borsäure oder Boraten; s. auch *F. P.* 550 293 [1922]
The Barett Co.	*A. P.* 1 636 952 [1927]	Über *V*-Oxyden oder Oxyden von 2 Metallen der 5. und 6. Gruppe; 300°; Gegenwart von Luft

E. u. J. Behrens	D. R. P. 223 208 [1908]	Über *Pt*-Kontakten
"	" " " 229 854 [1909] E. P. 28839 [1910]	Über *ZnO*; Gegenwart von Luft, 350°
G. Calvert	E. P. 132 120 [1918]	Gegenwart von Luft; Apparatur
R. Camell u. a.	A. P. 1 396 809 [1921]	" " " "
Commercial Solvents Corp.	E. P. 166 249 [1919]	Über zerkleinertem und ganz oder teilweise mit H_2 reduziertem *CuO*
"	A. P. 1 580 740 [1926]	Apparatur
M. Dennstedt und F. Hassler	D. R. P. 203 848 [1907]	Über Steinkohle, Braunkohle oder Torf ev. unter Zusatz von *Fe*-Verbindungen; 150–300°; Gegenwart von Luft
W. Feldenheimer u. W. Plowmann	E. P. 164 808 [1920]	Über fein verteiltem, besonders gereinigtem Ton
S. Goldschmidt	A. P. 1 666 447 [1928] E. P. 290 523 [1927]	Über *Ag*-Drahtnetz; 380–440°; Gegenwart von Luft
Holzverkohlungs-Industrie A. G.	D. R. P. 422 729 [1923] E. P. 294 037 [1927] Ung. P. 96945 [1927]	Über *Ag*-Kontakten; schwache Rotglut; Gegenwart von Luft
I. G.	E. P. 262 120 [1926] " " 263 877 [1927] F. P. 624 980 [1926]	Über Schwermetall-Sulfiden, -Phosphiden, -Seleniden u. s. w.; 400–500°
M. Klar u. C. Schulze	D. R. P. 106 495 [1898] F. P. 228 957 [1899]	Gegenwart von Luft und inerten Gasen; Apparatur
A. Mailhe	" " 526 567 [1920]	Über fein verteiltem *Cu*; 270°
M. Maxted u. B. Coke	E. P. 238 033 [1924]	Über Vanadaten; 250–300°; Gegenwart von Luft
The Roessler & Hasslacher Chem. Co.	A. P. 1 555 539 [1925]	Über *Cu*-Legierungen; 425°
C. Scalione und J. Frazer	E. P. 166 285 [1920]	Über fein verteilten, bei 200–250° getrockneten Metalloxyden
K. Skaarblom	Schwd. P. 57583 [1924] " " 60035 [1925]	Vorerhitzung der Alkoholdämpfe; Wärmeaustausch; Apparatur
W. Snelling	A. P. 1 124 347 [1915]	Über Metallen oder Metalloxyden; 800°; Apparatur; Absaugen des H_2 durch poröse Wände
J. Turski und W. Iwanowski	Poln. P. 8264 [1927]	Über Kontakten; Gegenwart von Luft
United States Industrial Alcohol Co.	A. P. 1 375 345 [1921]	Über mit Essigsäure und Luft behandeltem und mit H_2 reduziertem Kupfer-Drahtnetz
"	" " 1 376 665 [1921]	Über mit NH_3 gefällten und mit H_2 reduzierten *Cu*-Salzen
"	" " 1 388 841 [1921]	Über fein verteilten Metallen auf porösen Trägern; 250–350°; Apparatur
"	" " 1 396 358 [1921]	Apparatur
"	" " 1 396 389 [1921]	Apparatur; elektrische Heizung
"	" " 1 396 718 [1921]	Über gekörnten, elektrisch geheizten Katalysatoren
"	" " 1 400 203 [1921]	Über fein verteilten porösen Metallen auf Trägern
"	" " 1 400 204 [1921]	In dünnwandigen Metallröhren
"	" " 1 400 205 [1921]	Auswaschen des Acetaldehyds mit Essigsäure; Apparatur
"	" " 1 400 247 [1921]	Über mit NH_3 gefällten und bei 250–350° reduzierten Metallsalzen
"	" " 1 426 449 [1922]	Auswaschen des Acetaldehyds mit Essigsäure; Apparatur
"	" " 1 437 483 [1922]	Apparatur
"	" " 1 454 609 [1923]	"
J. Walter	D. R. P. 168 291 [1904] E. P. 21941 [1905]	Gegenwart von Luft und Wasserdampf; s. auch F. P. 360 785 [1905]

3. Durch Anlagerung von Wasser an Acetylen bei hohen Temperaturen.

BASF	*D. R. P.* 415 686 [1923]	Über Metalloxyd-Gemischen mit überwiegend basischerem Bestandteil; 180–200°
H. Bender	*A. P.* 1 355 299 [1920]	Über Holzkohle und Katalysatoren unter 400°
M. Brutzkus „	*D. R. P.* 389 294 [1919] „ „ „ 428 305 [1923]	Apparatur; Druckzylinder mit Kolbenkompression; s. auch *E. P.* 155 776 [1920], 217 747 [1923] und *Schw. P.* 95838 [1920]
Scheideanstalt	*A. P.* 1 244 901 [1917] *E. P.* 107 584 [1917] *F. P.* 518 086 [1917]	Über Katalysatoren, z. B. MoO_3; 600°; Fernhaltung von Katalysatorgiften; s. auch *Ö. P.* 88947 [1921] und *Schw. P.* 93272 [1917]
„	*D. R. P.* 334 357 [1916] *A. P.* 1 244 902 [1917] *E. P.* 107 585 [1917] *F. P.* 518 087 [1917]	Regenerierung der Katalysatoren mit Luft bei erhöhter Temperatur; s. auch *Ö. P.* 88948 [1921] und *Schw. P.* 93273 [1917]
„	„ „ 518 574 [1919] *Ö. P.* 88550 [1921] *Schw. P.* 92114 [1919] „ „ 92887 [1919]	Über *Mo*- oder *U*-Oxyden; Fernhaltung von Katalysatorgiften; Regenerierung der Katalysatoren mit Luft bei erhöhter Temperatur
H. Plauson	*D. R. P.* 350 493 [1919] *E. P.* 156 152 [1920] *F. P.* 532 913 [1921]	Gegenwart von Säuredämpfen; 250–300° Apparatur zum Arbeiten unter Druck; s. auch *Schw. P.* 97057 [1921]
Rhenania Verein chemischer Fabriken A. G.	*D. R. P.* 365 285 [1913] *A. P.* 1 421 743 [1922] *E. P.* 109 983 [1916]	Über oxydischen *Fe*-Verbindungen; s. auch *F. P.* 524 958 [1920], *Schw. P.* 92120 [1920] und 95371 [1920]
„	*D. R. P.* 369 515 [1916] *A. P.* 1 421 743 [1922] *E. P.* 109 983 [1916] *F. P.* 524 958 [1920]	Über Metalloxyden und Stoffen, die bei höherer Temperatur Wasser binden, z. B. natürlichen hydratischen Eisenerzen; s. auch *Schw. P.* 92120 [1920] und 95371 [1920]
„	*D. R. P.* 379 596 [1916] *A. P.* 1 421 743 [1922] *E. P.* 109 983 [1916] *F. P.* 524 958 [1920] *Schw. P.* 92120 [1920]	Über Kontakten, die Metalloxyde, z. B. *Fe*-Oxyde, Hydratwasser, und Stoffe, die bei höherer Temperatur Wasser binden, enthalten; vor dem Gebrauch teilweise Reduktion der Katalysatoren; s. auch *Schw. P.* 95371 [1920]
„	*E. P.* 109 056 [1917] *Ö. P.* 91208 [1917]	Herstellung von Kontakten aus natürlichen hydratwasserhaltigen Eisenerzen
„	*D. R. P.* 365 432 [1913] „ „ „ 369 371 [1914] „ „ „ 382 091 [1920] „ „ „ 387 962 [1916] „ „ „ 415 684 [1920] *A. P.* 1 421 743 [1922]	Acetaldehyd als Nebenprodukt bei der Kondensation von C_2H_2 und *N*-Verbindungen in Gegenwart von Wasserdampf bei erhöhter Temperatur; s. auch *E. P.* 109 983 [1916], 147 067 [1920], *F. P.* 524 958 [1920], *Schw. P.* 92120 [1920] und 95371 [1920]
„	*D. R. P.* 367 895 [1914] „ „ „ 369 373 [1916] *A. P.* 1 421 743 [1922] *E. P.* 109 983 [1916] *F. P.* 524 958 [1920] *Ö. P.* 88454 [1916]	Acetaldehyd als Nebenprodukt bei der Kondensation von C_2H_2 und *S*-Verbindungen in Gegenwart von Wasserdampf bei erhöhter Temperatur; s. auch *Ö. P.* 88626 [1916], *Schw. P.* 92120 [1920], 92688 [1916] und 95371 [1920]
A. Wohl	*E. P.* 154 579 [1920] *F. P.* 526 875 [1920]	Über basischen Metallsalzen; 300–400°; s. auch *Schw. P.* 92403 [1920]

4. Durch unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.

J. Behrens	*D. R. P.* 275 049 [1913] „ „ „ 276 764 [1913]	Aus Äthylen und CO_2; 400°; s. auch *F. P.* 469 582 [1914]
C. u. J. Bibb	*A. P.* 1 392 886 [1921] *A.P.* (Reissue) 15789 [1914]	Aus Kohlenwasserstoffen und Luft in Gegenwart von *N*-Oxyden über Tonscherben; Apparatur
G. Glock	*D. R. P.* 109 015 [1899]	Aus Äthan und Luft in Gegenwart von *Cu*, Bimsstein oder Asbest
N. V. de Bataafsche Petroleum Maatsch.	*A. P.* 1 500 080 [1924]	Aus Kohlenwasserstoffen und Luft in Gegenwart von Holzkohle; dunkle elektrische Entladungen
G. Weinmann	*Schw. P.* 91558 [1919]	Unvollständige Verbrennung von Acetylen in besonderen Brennern

	5. Sonstige Herstellungsverfahren.	
F. DARMSTÄDTER	*D. R. P.* 109 012 [1897]	Elektrolytische Oxydation von Äthylalkohol in Gegenwart von Chromsulfat und H_2SO_4
FABRIQUE DE PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE DE LAIRE	„ „ „ 268 786 [1913] *E. P.* 5533 [1923]	Erhitzen von Jodäthyl mit Hexamethylentetramin
Bayer	*D. R. P.* 157 573 [1903]	Aus GRIGNARD-Verbindungen und Estern
I. G.	*D. R. P.* 442 840 [1923]	Aus Methanol im Gemisch mit Äthylalkohol; 200 *Atm.*; Gegenwart von Katalysatoren
W. LANG	„ „ „ 166 357 [1902]	Oxydation von Äthylalkohol in saurer Lösung mit Mn(III)-Salzen
„	„ „ „ 189 178 [1902]	Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit Mn(III)-Salzen
K. LANGHELD	„ „ „ 226 226 [1909]	Aus Alanin und Hypochloriten
M. MOEST	„ „ „ 138 442 [1901]	Elektrolytische Oxydation von Äthylalkohol
UNION CARBIDE CO.	*A. P.* 1 315 543 [1919]	Aus Äthylen in saurer Lösung in Gegenwart von Hg-Verbindungen

Anhang: **Herstellung von Acetylen aus Kohlenwasserstoffen.**

TH. GOLDSCHMIDT A. G.	*F. P.* 595 529 [1925]	Behandeln von Öl in einem Schmelzbad bei 600°
F. GROS	*D. R. P.* 434 831 [1924] *E. P.* 211 125 [1924]	Behandeln von Methan oder Äthylen mit elektrischen Entladungen
R. ANDRIESSEN und *Ciba*	*D. R. P.* 406 200 [1922]	Behandeln von Methan im heiß-kalten Rohr im elektrischen Flammbogen
I. G.	*F. P.* 626 795 [1926]	Behandeln von Methan im elektrischen Flammbogen
„	„ „ 627 156 [1927]	Behandeln von Kohle, Teer, Mineralölen u. dgl. in feiner Verteilung im elektrischen Flammbogen in Gegenwart von Wasserdampf
„	„ „ 628 738 [1927]	Schnelles Durchführen von Methan oder flüssigen Kohlenwasserstoffen durch einen elektrischen Flammbogen oder dgl.; oder unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen
„	„ „ 632 533 [1927]	Eintauchen von auf Weißglut erhitzten Graphitkörpern in Mineralöle od. dgl.
„	„ „ 634 210 [1927]	Unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen oder Behandeln im elektrischen Flammbogen
C. LAILLET und J. GIUSTINIANI	„ „ 593 626 [1925]	Durchleiten durch poröse Metalle im elektrischen Felde
C. LONGHI	*Schw. P.* 115 704 [1924] *F. P.* 612 036 [1926]	Behandeln flüssiger Kohlenwasserstoffe im elektrischen Lichtbogen
H. ROSTIN	*D. R. P.* 372 663 [1916] *A. P.* 1 451 052 [1923] *Ö. P.* 90192 [1916]	Erhitzen gesättigter Kohlenwasserstoffe mit H_2S in Gegenwart von Katalysatoren
SOCIÉTÉ AN. LE PÉTROLE SYNTHÉTIQUE	*E. P.* 261 267 [1926] „ „ 271 767 [1927] *F. P.* 610 543 [1926]	Gleichmäßiges Erhitzen von Methan auf 750°, dann Abschrecken auf 15°; verminderter Druck
H. SPINDLER	„ „ 620 653 [1925]	Überleiten von Leuchtgas über glühenden Koks

I. Herstellung von Essigsäure aus Acetaldehyd.

Über die Herstellung von Acetaldehyd s. Bd. **I**, 95 ff. Die dort zu findenden Angaben seien durch tabellarische Zusammenstellungen der Patentliteratur ergänzt (Tabelle 1), die als Anhang auch die bisher sichtbar gewordenen Vorschläge zur Gewinnung von Acetylen aus Methan oder anderen Kohlenwasserstoffen bringen. Acetaldehyd entsteht auch, neben Essigsäureanhydrid, bei der Zersetzung von Äthylidendiacetat. Diese Verfahren sind unter Essigsäureanhydrid (Bd. **IV**, 690) angeführt.

Die Oxydation des Acetaldehyds zu Essigsäure erfolgt mit Luft oder Sauerstoff oder mit Luft, die mit Sauerstoff angereichert ist, u. zw. entweder bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck. Sie kann mit oder ohne Katalysatoren ausgeführt werden; besonders bewährt hat sich Manganacetat als Katalysator. Eine technische Ausführung der Aldehydoxydation ist zuerst von N. GRÜNSTEIN in dem *D. R. P.* 261 589 (*Griesheim* und N. GRÜNSTEIN) beschrieben worden, nach welchem dem Aldehyd vom Anfang an Essigsäure zugesetzt und unter Anwendung von vorzugsweise Vanadium-, Uran- oder Eisenoxyden als Katalysatoren gearbeitet werden soll. Wissenschaftliche Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus der Essigsäuresynthese, der Herstellung und Oxydation von Acetaldehyd sowie der Oxydation von Alkohol zu Acetaldehyd bzw. Essigsäure, stammen unter anderm von ASKENASY, LEISER und GRÜNSTEIN (*Ztschr. Elektrochem.* **15**, 846 [1909]), KISS und DEMÉNY (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **43**, 221 [1924]), NEUMANN und SCHNEIDER (*Ztschr. angew. Chem.* **33**, 189 [1920]), FESTER und BERRAZ (Anales Asoc. Quim. Argentina **15**, 210 [1927]); zusammenfassende Berichte über die technische Ausführung lieferten MARSHALL (*Chem. Trade Journ.* **65**, 361 [1919]), ROONEY (*Chem. metallurg. Engin.* **22**, 847 [1920]), HUTIN (*Rev. Chim. ind.* **30**, 247 [1921]), DESCHIENS (*Chim. et Ind.* **5**, 239, 398, 518 [1921]) und MEINGAST (*Chem.-Ztg.* **49**, 446 [1925]; **52** [1928], Fortschrittsberichte S. 36). Eine Übersicht über die in der Patentliteratur vorgeschlagenen Verfahren gibt Tabelle 2, die auch die Verfahren der direkten Gewinnung von Essigsäure aus Acetylen, Alkohol und anderen Ausgangsstoffen enthält.

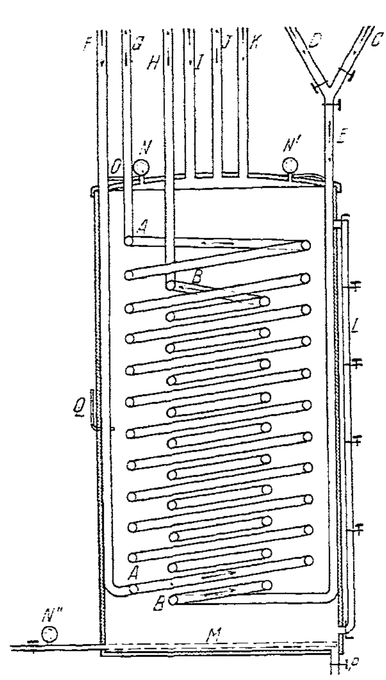


Abb. 338. Schema des Apparates für die Herstellung von Essigsäure aus Acetaldehyd.
A große Kühlschlange; *B* kleine Heizschlange; *C* Eintritt von Dampf; *D* Wasserzufluß; *E* Eintrittsrohr von *B*; *F* Eintrittsrohr des Kühlwassers für *A*; *G* Austritt des Kühlwassers von *A*; *H* Austrittsrohr von *B*; *I* Eintritt des Acetaldehyds; *J* Austritt des Stickstoffs und des mitgerissenen Acetaldehyds; *K* Eintritt von Manganacetat; *L* Probehähne; *M* Luft-

Kunneitung ɪur
P Entleerungshahn; *Q* Thermometer.

Bei der Oxydation von Acetaldehyd sind öfters im technischen Betrieb Explosionen aufgetreten, die höchstwahrscheinlich durch die unter starker Wärmeentwicklung erfolgende Zersetzung primär gebildeter Acetpersäure verursacht werden. Zur Verhütung der Anhäufung dieser Substanz wird entweder unter anfänglichem Zusatz von Essigsäure oder Essigsäurederivaten gearbeitet, oder es werden Katalysatoren verwendet, welche die Zersetzung der Acetpersäure in dem Maße, wie sie sich bildet, bewirken sollen (z. B. *Mn*-Salze), oder es wird in Oxydationskolonnen bei 80–100° gearbeitet, derart, daß die jeweils gebildete Acetpersäure dort oder in besonderen Hilfsbehältern dauernd zerstört wird (vgl. z. B. *D. R. P.* 261 589 und 362 749). Als weitere Explosionsursache kommt die Bildung explosiver Gemische von Acetaldehyddampf und Sauerstoff in Betracht, die sich in größeren freien Räumen der Apparatur ansammeln können. Man sucht diesen Übelstand durch Anwendung eines kleinstückigen, gut füllenden Materials für den Reaktionsbehälter zu beheben (vgl. *A. P.* 1 601 891). Gelegentlich ist auch über Explosionen durch Bildung und Zersetzung von Acetylenkupfer berichtet worden (vgl. *Chem. Trade Journ.* **67**, 467 [1920]). DESCHIENS gibt (l. c., S. 407) an Hand der schematischen Abb. 338 folgende Beschreibung der praktischen Ausführung der Acetaldehydoxydation mit Manganacetat als Katalysator (*D. R. P.* 305 550 des *Consortiums*):

In dem Reaktionsgefäß (aus genietetem Stahlblech von 10 *mm* Dicke, innen mit 5 *mm* dickem Aluminiumblech ausgekleidet) sind 2 Aluminiumrohrschlangen *FAG* und *EBH* angebracht, durch die das zur Temperaturregelung dienende Wasser strömt. Der Zweig *O* der größeren Schlange ist für die Kühlung des Deckels bestimmt. Durch *M* wird Luft eingeblasen. *N*, *N'* und *N''* sind Manometer. Aus *L* werden Proben entnommen. Man stellt im allgemeinen Batterien von je 5 derartigen Oxydationsgefäßen auf. Der bei einer Temperatur von 0–5° gehaltene Acetaldehyd (etwa 4500 *kg* von 99,8%) wird durch das Rohr *I* in den vorgekühlten Oxydator eingelassen, das Manganacetat (18–22 *kg*) wird in gesättigter essigsaurer Lösung durch *K* zugegeben, und die Füllrohre werden geschlossen. Dann läßt man etwas Luft durch *M* ein und leitet durch die Schlange *EBH* Dampf, um die Reaktion in Gang zu bringen. Ist dies erfolgt, so muß man die Reaktion durch Kühlung regeln und die Luftzufuhr passend einstellen. Im allgemeinen beträgt die Temperatur nach einer Stunde 27°; sie wird eine zweite Stunde auf 28–30° gehalten und erreicht allmählich nach 4h die optimale Höhe von 60°. Der Druck darf 5 *kg/cm²* nicht übersteigen. In 14h ist die Reaktion beendet; man erhält eine 90–92%ige Essigsäure, die durch Destillation auf 99% konzentriert wird.

Bei guter Führung der Reaktion werden aus 100 *kg* Acetaldehyd 102 *kg* Säure (= 75% d. Th.) erhalten; 15% des Acetaldehyds werden mit dem Stickstoff durch *J* fortgeführt, aber wiedergewonnen. Mit einer Batterie von 15 Oxydatoren können monatlich 900 *t*, bei forcierter Arbeit 1200–1600 *t* 99%ige Essigsäure fabriziert werden. Nach Literaturangaben (*Chemische Ind.* **44**, 312 [1921]; **45**, 541 [1922]) sind zur Herstellung von 100 *kg* Essigsäure 225 *kg* Carbid bzw. 140 *kg* Koks, 20 *m³* Sauerstoff und 1200 *kWh* erforderlich. In der Praxis dürften etwa 170 *kg* Carbid (entsprechend etwa 100 *kg* Koks) und etwa 600 *kWh* für 100 *kg* Essigsäure genügen (vgl. SCHLUMBERGER, *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 141 [1927] und J. HESS, *Chemische Ind.* **52**, 3 [1929]).

Tabelle 2. **Gewinnung von Essigsäure.**

1. Durch Oxydation von Acetaldehyd mit Luft oder sauerstoffhaltigen Gasen.		
BASF	*D. R. P.* 294 724 [1914]	Gegenwart von *Fe*-Verbindungen und organischen Salzen von Alkalien oder Erdalkalien
„	„ „ 296 282 [1914]	Gegenwart von Sauerstoffüberträgern und organischen Salzen
J. u. A. BEHRENS	„ „ „ 229 854 [1908] „ „ „ 275 049 [1913]	Oxydation mit komprimiertem Sauerstoff
BRITISH CELLULOSE & CHEMICAL MANUFACTURING CO. LTD.	*E. P.* 154 304 [1919]	10–20°; Gegenwart von Kaolin oder Ton und *Na*-Acetat
M. BRUTZKUS	„ „ 149 915 [1920]	Apparatur; Druckzylinder mit Kompressionskolben
CARBIDE & CARBON CHEMICALS CO.	*A. P.* 1 620 180 [1927]	Apparatur zur Oxydation von gasförmigem Acetaldehyd über aktiver Kohle oder in Gegenwart von flüssiger Essigsäure
Griesheim bzw. N. GRÜNSTEIN	*D. R. P.* 261 589 [1911] *A. P.* 1 081 959 [1913] *Can. P.* 143 330 [1912] *E. P.* 17424 [1911]	Zusatz von Essigsäure, ihren Homologen oder Derivaten; 70–100°; s. auch *E. P.* 8076 [1912], *F. P.* 440 658 [1912] und *Schw. P.* 60537 und 62720
CHEMISCHE FABRIKEN WORMS A. G.	*Schw. P.* 100 180 [1922]	Gegenwart von Gemischen von *Co*-Salzen mit anderen Salzen
COMPAGNIE DES PRODUITS CHIMIQUES D'ALAIS ET DE LA CAMARGUE	*D. R. P.* 362 749 [1920] *A. P.* 1 409 098 [1922] *Can. P.* 214 163 [1921]	Ohne Katalysatoren; Zersetzung der Peressigsäure in besonderen Überhitzern; s. auch *E. P.* 130 651 [1918] und *Schw. P.* 87753 [1919]
Consortium	*D. R. P.* 269 937 [1912] „ „ „ 272 738 [1913] *E. P.* 16849 [1913] *F. P.* 460 972 [1913]	Oxydation von Acetaldehyd zu Acetpersäure unter Fernhaltung schädlicher Katalysatoren; Bestrahlung
„	*D. R. P.* 305 550 [1914] *A. P.* 1 179 420 [1916] *E. P.* 17016 [1913] „ „ 7418 [1914]	Gegenwart von *Mn*-Verbindungen, besonders von *Mn*-Salzen organischer Säuren; s. auch *F. P.* 460 971 [1913] und *Ö. P.* 71348 [1916]
H. DREYFUS	*A. P.* 1 286 255 [1918] *E. P.* 105 065 [1917]	130–400° Gegenwart von Sauerstoffüberträgern, z. B. *Pt*
„	*A. P.* 1 286 256 [1918] *E. P.* 108 459 [1917]	150–250°; zweckmäßig 150–200°; mit oder ohne Katalysatoren

H. DREYFUS	*E. P.* 110 545 [1917]	50–120°; Gegenwart von Essigsäure; Apparatur
"	*A. P.* 1 308 173 [1919] *E. P.* 130 035 [1917] " . 156 916 [1919]	0–10°; Gegenwart von Fe_2O_3 und *Fe*-Acetat; s. auch *F. P.* 489 688 [1917] und 22282 [1917]
"	" " 154 680 [1919]	Gegenwart von Knochenasche oder *Ca-Mg*-Phosphat und *Na*-Acetat
"	" " 273 622 [1925] *F. P.* 617 434 [1926]	Acetaldehyd und Wasserdampf; 400–500°; Gegenwart wasserstoffabspaltender Katalysatoren
P. ELLINGER	*D. R. P.* 423 542 [1922]	Gegenwart bestrahlter Katalysatoren
Bayer	" " " 299 782 [1916] *Ö. P.* 89924 [1916]	Gegenwart von Kieselgur
M. L. B.	*D. R. P.* 286 400 [1913] *E. P.* 10377 [1914] *F. P.* 471 255 [1914]	Gegenwart von Sauerstoffüberträgern; erhöhter Druck
J. FRAZER	*A. P.* 1 602 404 [1926]	Gegenwart von MnO_2
A. MAILHE	*F. P.* 526 567 [1920]	100–280°; Gegenwart von Metalloxyden
NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRIES CO. LTD.	*Jap. P.* 7360 [1926]	Apparatur
H. PLAUSON	*E. P.* 156 146 [1920] *F. P.* 532 908 [1921] *Schw. P.* 96871 [1921]	Temperatur unter 21°; Gegenwart krystallwasserhaltiger Salze
C. SCALIONE und J. FRAZER	*E. P.* 166 285 [1920]	Gegenwart feinverteilter und bei 200–250° entwässerter Metallhydroxyde
THE SHAWINIGAN WATER & POWER CO.	*A. P.* 1 410 207 [1922] *Can. P.* 217 624 [1922] *E. P.* 132 558 [1918]	3–10 *Atm.* Druck; 25–75°; Gegenwart von *Mn*-Acetat; s. auch *Schw. P.* 87755 [1919]
"	*A. P.* 1 481 326 [1924] *Can. P.* 217 626 [1922]	Apparatur; s. auch *E. P.* 154 368 [1919] und *Schw. P.* 86380 [1919]
SOCIÉTÉ DES ACIÉRIES & FORGES DE FIRMINY	*E. P.* 132 529 [1919]	Gegenwart von *Cu*-Permanganat oder von *Cu*- und *Mn*-Verbindungen
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE	*A. P.* 1 400 959 [1921] *E. P.* 126 279 [1919]	100°; Gegenwart von Koks und Al_2O_3; Apparatur; s. auch *Schw. P.* 88905 [1920]
STOCKHOLMS SUPERFOSFAT FABRIKS A. B.	*A. P.* 1 601 891 [1926] *Can. P.* 242 123 [1924] *Schwd. P.* 62474	Kolonnenapparatur; Vermeidung großer Räume zwischen den Füllkörpern; Gegenwart von Katalysatoren und Essigsäure; s. auch *Schw. P.* 106 776 [1923]
UNION CARBIDE CO.	*A. P.* 1 230 899 [1917] *Can. P.* 178 237 [1917]	Gegenwart von Holzkohle und Essigsäure
U. S. INDUSTRIAL ALCOHOL CO.	*A. P.* 1 400 205 [1921]	45–65°; 4–6 *Atm.* Druck
S. UTHEIM	*E. P.* 116 279 [1918] *Norw. P.* 28501 [1917]	3–5 *Atm.* Druck; 30–70°; Gegenwart von Essigsäure; ohne Katalysatoren
Verein f. chem. Ind.	*D. R. P.* 301 274 [1914]	Gegenwart von Flüssigkeiten, welche die Flüchtigkeit des Acetaldehyds herabsetzen

2. Durch elektrolytische Oxydation von Acetaldehyd.

J. u. E. BEHRENS	*D. R. P.* 223 208 [1908]	Gegenwart von H_2O und H_2SO_4; Abbrechen des Stromdurchganges vor vollständiger Oxydation
Griesheim bzw. N. GRÜNSTEIN	*D. R. P.* 365 588 [1917] *F. P.* 518 104 [1919]	Gleichzeitige anodische Regenerierung des *Hg*-Katalysators; s. auch *Ö. P.* 88815 [1917]
Consortium	*D. R. P.* 274 032 [1911] *E. P.* 17018 [1913]	Ohne Diaphragma; kontinuierlicher Ersatz des verbrauchten Acetaldehyds
SOCIÉTÉ DES ACIÉRIES & FORGES DE FIRMINY	" " 124 195 [1918] *Schw. P.* 88186 [1919]	Elektrolytische Oxydation von Paraldehyd in Gegenwart von Wasser, H_2SO_4 und Salzen von Metallen mit mehreren Oxydationsstufen

3. Aus Acetylen in einem Arbeitsgang in Gegenwart von *Hg*-Verbindungen in saurer Lösung.

Griesheim bzw. N. GRÜNSTEIN	*D. R. P.* 305 997 [1914] *A. P.* 1 174 250 [1916] *E. P.* 14113 [1914] *Ö. P.* 74193 [1916] „ „ 89394 [1921]	Einleiten von C_2H_2 und Luft in eine saure Lösung von *Hg*-Verbindungen; Gegenwart von Essigsäure oder anderen organischen Säuren; Gegenwart von Katalysatoren; s. auch *Schw. P.* 70152 [1915]
H. DREYFUS	*F. P.* 479 656 [1916] „ „ 20201 [1917] „ „ 20202 [1917]	Einleiten von C_2H_2 in eine Lösung von *Hg*-Salzen in Essigsäure oder anderen organischen Säuren und gleichzeitige Oxydation mit Luft oder oxydierenden Stoffen oder elektrolytisch
Bayer	*D. R. P.* 293 011 [1913] *A. P.* 1 159 376 [1915] *F. P.* 467 778 [1914]	Elektrolyse von C_2H_2 in Lösungen von H_2SO_4; Gegenwart von *Hg*-Verbindungen
„	*D. R. P.* 297 442 [1913] *A. P.* 1 128 780 [1915] *F. P.* 467 515 [1914]	Einleiten von C_2H_2 in eine Lösung von Peroxyden in Gegenwart von *Hg*-Verbindungen
„	*D. R. P.* 305 182 [1916]	Einleiten von C_2H_2 und Luft in eine Lösung von $HgSO_4$ und H_2SO_4 in äquivalenten Mengen
J. KÁRPÁTI und M. HÜBSCH	*E. P.* 287 135 [1928]	Einleiten von C_2H_2 und Luft in eine Lösung von *Hg*-Salzen in Gegenwart cellulosehaltiger Stoffe
H. PLAUSON	*A. P.* 1 471 058 [1923] *E. P.* 156 147 [1920] *F. P.* 532 909 [1921]	Leiten von C_2H_2 durch eine poröse Anode, die *Hg*-Verbindungen enthält; s. auch *Schw. P.* 98557 [1921]

4. Durch Oxydation von Acetylen und anderen Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen.

M. BRUTZKUS	*D. R. P.* 389 294 [1919] *E. P.* 155 776 [1920]	Aus C_2H_2 und H_2O_2; Apparatur; Druckzylinder mit Kolbenkompression; s. auch *Schw. P.* 95838 [1920]
Scheideanstalt	*Ö. P.* 88630 [1921]	Aus C_2H_2 und Wasserdampf; Gegenwart von MoO_3
Bayer	*D. R. P.* 346 520 [1917]	Aus Kohlenwasserstoffen und Luft; 150°; Gegenwart von Leichtmetallen
G. GLOCK	„ „ „ 109 015 [1899]	Aus Äthan und Luft; Gegenwart von *Cu*, Bimsstein oder Asbest
W. MATHESIUS	„ „ „ 350 621 [1916]	Aus Kohlenwasserstoffen und Wasser durch Erhitzen unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren
H. PLAUSON	„ „ „ 350 493 [1919] *E. P.* 156 152 [1920] *F. P.* 532 913 [1921]	Aus C_2H_2, Wasserdampf und Luft; 250–300°; erhöhter Druck; Gegenwart von Säuredämpfen; Apparatur; s. auch *Schw. P.* 97057 [1921]
G. WEINMANN	*Schw. P.* 91558 [1919]	Unvollständige Verbrennung von C_2H_2 in Gegenwart von Wasserdampf in besonderen Brennern
A. WOHL	*E. P.* 154 579 [1920] *F. P.* 526 875 [1920] *Schw. P.* 92403 [1920]	Aus C_2H_2, Wasserdampf und Luft; 300–400°; Gegenwart von basischen Metalloxyden

5. Durch Oxydation von Alkoholen bei hohen Temperaturen.

M. DENNSTEDT und F. HASSLER	*D. R. P.* 203 848 [1907]	Aus Äthylalkohol und Luft über Steinkohle, Braunkohle, Torf; 150–300°
S. GOLDSCHMIDT	*A. P.* 1 666 447 [1928] *E. P.* 290 523 [1927]	Aus Äthylalkohol über *Ag*-Kontakten; 380 bis 440°; Gegenwart von Luft
HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G.	*E. P.* 294 037 [1927] *Ung. P.* 96945 [1927]	Aus Äthylalkohol über *Ag*-Kontakten; schwache Rotglut; Gegenwart von Luft; Kondensation des gebildeten Wassers und Auswaschen der Reaktionsgase mit Essigsäure
S. HUNT	*A. P.* 1 541 545 [1925]	Aus Isopropylalkohol, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Luft und Wasserdampf über *Cu*-Verbindungen; 200°

A. MAILHE	*F. P.* 526 567 [1920]	Aus Äthylalkohol über *Cu*-Verbindungen; 270°
E. MAXTED und B. COKE	*E. P.* 238 033 [1924]	Aus Äthylalkohol und Luft über Vanadaten; 250–300°
J. WALTER	*D. R. P.* 168 291 [1904] *E. P.* 21941 [1905]	Aus Äthylalkohol und Luft in Gegenwart von Wasserdampf; s. auch *F. P.* 360 785 [1905]
	6. Sonstige Verfahren.	
H. DREYFUS	*E. P.* 237 302 [1924] *F. P.* 596 059 [1925]	Aus Aceton, CO_2 und Wasserdampf; höhere Temperaturen und Druck; Gegenwart von Katalysatoren
„	*E. P.* 259 641 [1925] *F. P.* 617 427 [1926]	Aus Methylformiat; 200–300°; 50–150 *Atm.* Druck; Gegenwart von Katalysatoren
„	*E. P.* 264 558 [1925] *F. P.* 617 429 [1926]	Aus Methanol und *CO*; 200–300°; 50–150 *Atm.* Druck; Gegenwart von Katalysatoren
„	*E. P.* 268 845 [1925] *F. P.* 623 387 [1926]	Aus Methanol und *CO*; 200–300°; ohne Druck; Gegenwart von Katalysatoren
BRITISH CELANESE LTD. DREYFUS und BADER	*E. P.* 283 989 [1926] *F. P.* 637 763 [1927]	Aus Methanol und *CO*; 300–400°; Gegenwart schwer flüchtiger anorganischer Säuren oder ihrer sauren Salze
I. G.	*D. R. P.* 442 125 [1923]	Aus Methanol und *CO*; hohe Temperaturen und Drucke; Gegenwart basischer Stoffe
„	„ „ „ 456 979	Aus Methanol, *CO* und anderen Gasen; erhöhte Drucke und Temperaturen; Gegenwart von Katalysatoren
G. PLAUSON	*A. P.* 1 485 706 [1924] *E. P.* 181 848 [1921]	Elektrolyse wässeriger Lösungen von Acetylen
H. STRACHE	*D. R. P.* 344 877 [1917] *E. P.* 147 905 [1920]	Oxydation des Anlagerungsproduktes von Äthylen an Schwefelsäure
UNION CARBIDE CO.	*A. P.* 1 315 546 [1919]	Anlagerung von Äthylen an *Hg*-Salze und anodische Oxydation

II. Gewinnung der Essigsäure aus Graukalk.

Die Gewinnung der Essigsäure aus dem Holzessig (s. Holzverkohlung) erfolgt meist in der Weise, daß man den daraus erhaltenen Graukalk (unreines Calciumacetat) mit Mineralsäuren zersetzt. Es liegen Vorschläge vor, hierfür Salzsäure zu verwenden (z. B. H. v. HOCHSTETTER, *Ö. P.* 12421 [1902]; *Grasselli, A. P.* 1 463 212 [1922]; *E. P.* 221 256 [1923]; *F. P.* 567 374 [1923]; FAUQUE, *F. P.* 612 595 [1926]); im allgemeinen wird aber Schwefelsäure (66° *Bé* = 92%ig) vorgezogen.

Graukalk enthält etwa 80–82% Calciumacetat (einschließlich der Calciumsalze von Homologen der Essigsäure), etwa 4% Feuchtigkeit (bis 100° entweichend), etwa 10% „Krystallwasser" und etwa 4% anorganische und organische Verunreinigungen. Nadelholzkalk enthält weniger Calciumacetat (75–78%), Braunkalk ist ein 65–67%iges, Weißkalk (aus Gärungsessig) ein bis zu 95% Calciumacetat enthaltendes Produkt. Schüttgewicht etwa 500 *kg*/*m*³.

Analyse: Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren entweder nach FRESENIUS und GRÜNHUT (*Ztschr. analyt. Chem.* **47**, 597 [1904]) oder nach STILLWELL und GLADDING (*Journ. Soc. chem. Ind.* **23**, 305 [1904] und *Journ. Ind. engin. Chem.* **1**, 250 [1909]; s. auch KRAUSE, S. 82, und BUNBURY-ELSNER, S. 312) durch Destillation mit Phosphorsäure und acidimetrische Ermittlung der übergegangenen Säuren im Destillat unter genau einzuhaltenden Bedingungen. Bestimmung der Essigsäurehomologen: KRAUSE, S. 375 und BUNBURY-ELSNER, S. 314. Über Normenvorschläge s. Metallbörse **18**, 463, 1751 [1928].

Zur Ausführung der Graukalkzersetzung wurden früher feuerbeheizte Apparate verwendet; heute arbeitet man mit dampfbeheizten Vakuumapparaten. Die Apparatur von F. H. MEYER, Hannover-Hainholz (s. Abb. 339), bestehtaus einem mit Rührwerk und Dampfheizvorrichtung versehenen gußeisernen Zersetzungskessel, einem Staubfänger, einem Kühler und einer mit einer Luftpumpe in Verbindung stehenden Vorlage aus ausgeplätteltem Gußeisen. Die Heizvorrichtung des Kessels bilden schmiedeeiserne, in den gußeisernen Boden bzw. die gußeiserne Zarge ein-

gegossene Heizschlangen (FREDERKINGsche Heizelemente). Man füllt den Graukalk (jedesmal bis zu 1900 *kg*) durch ein Mannloch im Deckel ein und läßt die Schwefelsäure aus einem hochstehenden Meßgefäß durch Verteilungsleitungen zu dem vorher gelinde erwärmten Graukalk zufließen, wobei schon Essigsäure in die gleichzeitig als Montejus dienende Vorlage destilliert. Dann wird der Apparat unter Vakuum gesetzt, die Heizung angestellt und der Dampfdruck allmählich gesteigert, bis keine nennenswerten Mengen Essigsäure mehr übergehen. Die ganze Operation dauert etwa 10^h. Aus 100 *kg* Graukalk werden etwa 75 *kg* etwa 80%ige Rohessigsäure erhalten. Eine andere Ausführung einer Zersetzer- und Destillierblase (MASCHINENFABRIK SANGERHAUSEN A. G.) mit schwerem Rührwerk zeigt Abb. 340. Eine weitere Anlage ist in Bd. **III**, 622, Abb. 207, beschrieben.

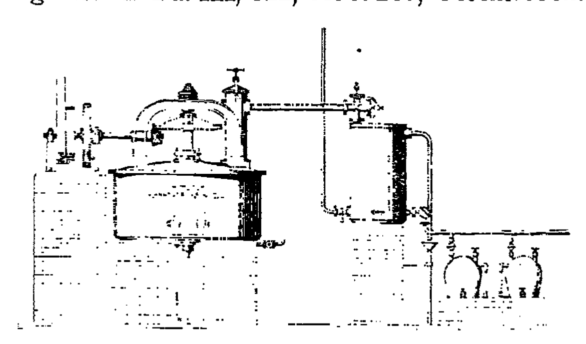


Abb. 339. Vakuumapparat zur Herstellung von Essigsäure von F. H. MEYER, Hannover-Hainholz.

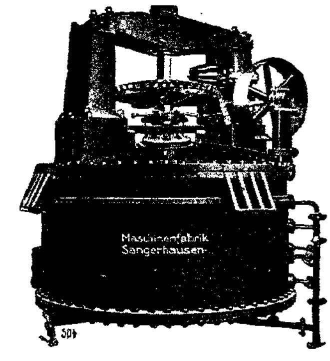


Abb. 340. Graukalkzersetzer der MASCHINENFABRIK SANGERHAUSEN.

Zur Verhütung von Klumpenbildung wird im *E. P.* 284 143 [1927] von *Schering* vorgeschlagen, zunächst geringe Mengen Calciumacetat mit Essigsäure zu verrühren und die so erhaltene Paste dann mit Schwefelsäure umzusetzen.

Soweit die rohe Essigsäure nicht unmittelbar zur Herstellung von Salzen oder Estern dient oder in der Textilindustrie Verwendung findet, wird sie durch Rektifikation auf Eisessig verarbeitet. Die Rektifikation erfolgt in kupfernen Kolonnenapparaten (s. Bd. **III**, 622), die aus Blase, Kolonne, Kondensator und Kühler bestehen. Die Ausbeute an Eisessig hängt von der Stärke der in den Vorläufen erhaltenen technischen Essigsäure ab. 100 *kg* Rohessigsäure können nach KLAR, S. 269 (s. Literatur) folgende Destillate liefern (Verluste unberücksichtigt):

Technische Essigsäure (Vorlauf)		Eisessig (100%ig gerechnet)	
Kilogramm	Essigsäure %	Kilogramm	in Prozenten der angewandten Essigsäure (100%ig)
23,50	15	76,50	95,62
28,57	30	71,40	89,28
36,36	45	63,40	79,25
50,0	60	50,00	62,50

Praktisch erhält man meist 1. 1–2% trübe, SO_2 enthaltende Vorläufe mit etwa 10% Essigsäuregehalt; 2. etwa 35% wasserhelle Vorläufe, die etwa 50% Essigsäure und einen Teil der homologen Säuren enthalten; 3. etwa 60% Eisessig mit 98–99% Essigsäuregehalt, fast ohne Homologe; 4. etwa 3% teerige Rückstände mit dem größeren Teil der Homologen (Propionsäure, Buttersäure u. s. w.). Die wasserhellen Vorläufe – Fraktion 2 – werden als „technische Essigsäure" verkauft oder durch nochmalige Rektifikation auf 90- und 15%ige Essigsäure verarbeitet, welch letztere gegebenenfalls auf Natriumacetat umgearbeitet werden kann. Der „technische Eisessig" – Fraktion 3 – wird meist mit einem kleinen Zusatz von Kaliumpermanganat (zur Zerstörung der in ihm enthaltenen geringen Mengen von Ameisensäure) in einem „Feinsäureapparat" nochmals destilliert. Der Kühler

dieses Apparates ist aus Silber, die übrigen Teile sind aus Kupfer. Als Mittellauf resultiert eine chemisch reine Essigsäure von etwa 99,5%, die den Vorschriften des *D. A. B. 6* und den Anforderungen der Nahrungsmittelgesetzgebung entspricht. Zu Speisezwecken wird daraus durch Verdünnen eine chemisch reine 80%ige Essigsäure – Essigessenz – hergestellt, aus der man im Haushalt durch weiteres Verdünnen mit Wasser Essig (Essenzessig) bereitet.

Abb. 341 zeigt die Gesamtansicht einer Anlage zur Gewinnung von Essigsäure aus Graukalk.

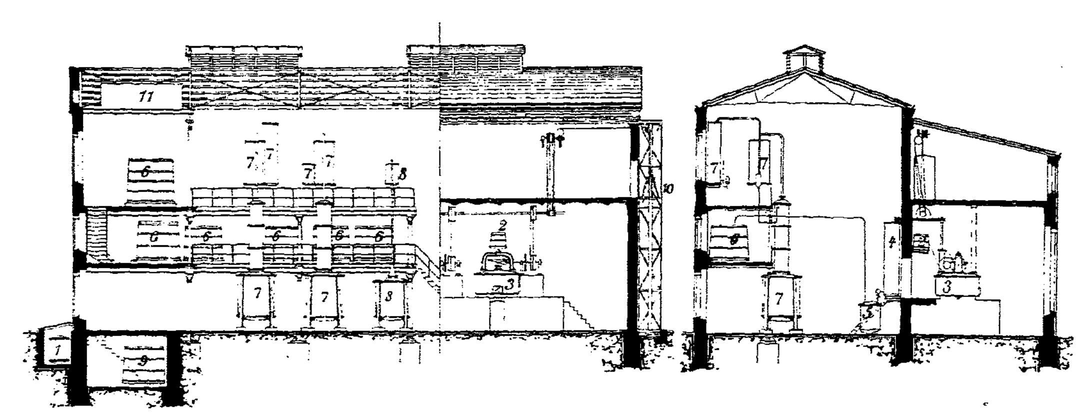


Abb. 341. Anlage zur Herstellung von Essigsäure aus Graukalk von F. H. MEYER, Hannover-Hainholz. *1* Montejus zum Fördern der Schwefelsäure; *2* Schwefelsäuremeßgefäße; *3* Zersetzungsapparate für essigsauren Kalk; *4* Rohsäurekühler; *5* Rohsäuremontejus; *6* Bottiche zur Aufnahme der einzelnen Fraktionen, als Rohsäure, technische Säure, technischer Eisessig, Essigessenz und Eisessig; *7* Rektifizierapparate mit Kondensatoren und Kühler; *8* Feinsäureapparat mit Kühler; *9* Bottich für Rückstandsäure; *10* Aufzug für essigsauren Kalk; *11* Wasserreservoir.

Nach dem *D. R. P.* 307 550 [1914] der HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G. wird zur Zerstörung der Ameisensäure im technischen Eisessig die Essigsäure aus einem Gemisch mit 70%iger Schwefelsäure bei solchen Temperaturen herausdestilliert, die oberhalb der Zersetzungstemperatur der Ameisensäure, aber unterhalb derjenigen der Essigsäure liegen, vorzugsweise bei 130°. Weitere Vorschläge zur Reinigung von technischer Essigsäure s. BUGGE, S. 126 (Literatur). MILANI schlägt vor (*Schw. P.* 96872 [1921]), synthetisch gewonnene Essigsäure mit Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Jodwasserstoff oder anderen reduzierenden Substanzen zu entfärben; das *Consortium* reinigt manganhaltige synthetische Essigsäure mit Oxalsäure oder Oxalaten in der Hitze (*D. R. P.* 455 582 [1925]); *Griesheim* erhitzt quecksilberhaltige synthetische Essigsäure zwecks Abscheidung des Quecksilbers, gegebenenfalls in Gegenwart reaktionsbeschleunigender Stoffe, wie Aluminiumsulfat, Ameisensäure u. s. w. (*D. R. P.* 347 190 [1922]).

Da sich verdünnte Essigsäurelösungen leicht verestern lassen (s. Essigsäureester, S. 681), liegt es nahe, verdünnte Essigsäure auf dem Umwege über die Ester zu konzentrieren. Dieses Verfahren ist Gegenstand des *D. R. P.* 459 604 [1925] der HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G. (*Ö. P.* 112 628 [1928]; *F. P.* 615 478 [1926]; *A. P.* 1 647 676 [1927]): die nach üblichen Methoden aus verdünnten Lösungen oder Holzessig gewonnenen Ester werden mit kleinen Mengen Wasser in Gegenwart von Schwefelsäure verseift, und die in Freiheit gesetzte Essigsäure wird vom unzersetzten Ester und Alkohol durch Destillation getrennt. Die BRITISH CELANESE LTD. (*E. P.* 284 582 [1926]) schlägt Verseifung in Gegenwart von solchen Wassermengen vor, die nicht wesentlich größer sind als die theoretisch zur Bildung der wasserfreien Säure erforderlichen Mengen, und zwar mit starken Mineralsäuren, vorzugsweise Phosphorsäure. Man kann andererseits die Ester, insbesondere Äthylacetat, auch durch thermische Zersetzung spalten und erhält dabei aus Äthylacetat Essigsäure

neben Essigsäureanhydrid und Äthylen (HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G., *F. P.* 636781 [1928]; *E. P.* 274076 [1926]; *Ital. P.* 259639 [1927]). Am besten wird dieses Verfahren in der Weise ausgeführt, daß man Äthylacetatdampf bei 500—700° über Katalysatoren (*Cu*, *Ag* oder Metallphosphate [außer *Fe*-Phosphaten]) leitet. Endlich ist auch noch vorgeschlagen worden (DREYFUS, *E. P.* 273810 [1925]), Essigsäurelösungen auf dem Wege über Acetaldehyd zu konzentrieren, wobei man die Reduktion der Essigsäure in Dampfform vornimmt, den Aldehyd abscheidet und dann zu Essigsäure oxydiert.

Die direkten Konzentrationsverfahren im eigentlichen Sinne lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

1. Destillation bzw. Rektifikation der verdünnten Säure oder des Holzessigs (ohne Anwendung von Hilfsstoffen) unter weitgehender Wärmeökonomie.

2. Extraktion, u. zw. *a)* der flüssigen Essigsäure mit niedrig siedenden Stoffen und Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Extrakt; *b)* mit hochsiedenden Stoffen und Abdestillieren der Essigsäure aus dem Extrakt; *c)* Bindung der Essigsäure an Salze und Gewinnung der Essigsäure aus den gebildeten sauren Salzen durch Erhitzen; *d)* Bindung der Essigsäure an adsorbierende Stoffe; *e)* Behandlung der flüssigen Säure mit wasserbindenden Stoffen.

3. Destillation mit Hilfsstoffen: *a)* mit wasserbindenden Stoffen; *b)* mit Stoffen, die mit Wasser ein azeotropes Gemisch bilden; *c)* mit Stoffen, die Essigsäure binden.

4. Sonderverfahren zum Aufarbeiten von Abfallsäuren der Celluloseacetat-Industrie.

Die Tabelle 3 (s. S. 658) gibt eine Übersicht über die bisher sichtbar gewordenen Patente.

Verschiedene der hier angeführten Verfahren, wie z. B. das SUIDA-Verfahren, werden z. Z. im großen oder in Versuchsbetrieben praktisch ausgeführt. Das Prinzip dieses Verfahrens gibt die Abb. 342 schematisch wieder. Die ausgezogene Linie (*W*) stellt den Weg des Wasserdampfes dar, die punktierte (*E*) den Weg der Essigsäure und die gestrichelte (*H*) den Weg des zirkulierenden Extraktionsmittels (phenolhaltige Holzteeröle). In der ersten kolonnenartigen Apparatur erfolgt die Berieselung der Rohessigdämpfe und ihre Auswaschung durch das Extraktionsmittel, das den Apparat, mit Essigsäure beladen, bei einer Temperatur von etwa 150° flüssig verläßt. In der zweiten Kolonne (Vakuum) wird der Extrakt in *konz.* Essigsäure und Extraktionsmittel zerlegt.

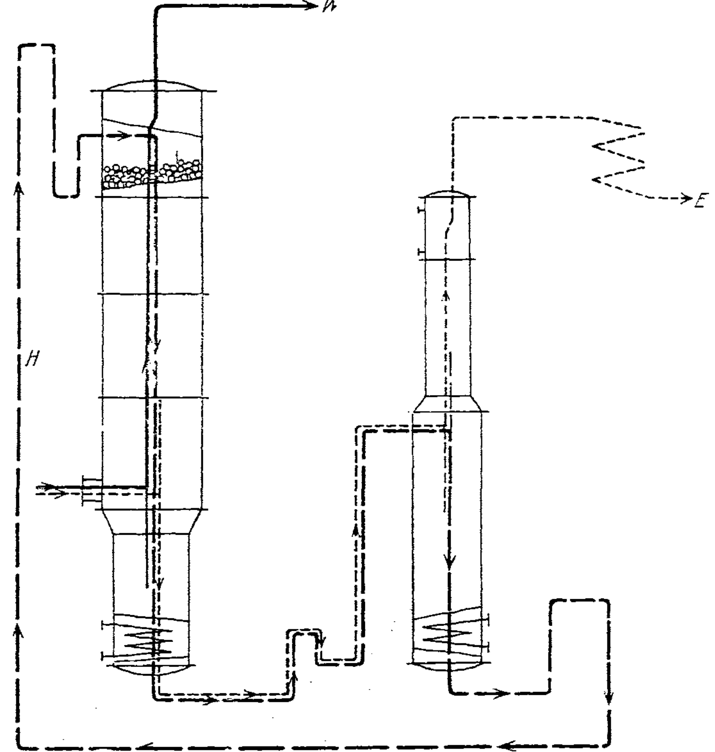


Abb. 342. Schema für die Gewinnung von Eisessig nach SUIDA.

Tabelle 3. **Konzentrieren von wässeriger Essigsäure.**

	1. Destillation bzw. Rektifikation.	
E. DEPERROIS	*F. P.* 601 156 [1924]	Fraktionierte Kondensation entteerter Holzessigsäuredämpfe; Apparatur
GRASSELLI CHEMICAL CO.	*F. P.* 607 571 [1925]	Kontinuierliches Verfahren mit Regelung der Destillationsgeschwindigkeit
G. MALAGUZZI-VALERI	*F. P.* 538 173 [1921]	Kontinuierliche Destillation und fraktionierte Kondensation; Apparatur
SOC. DES ÉTABLISSEMENTS BARBET	*E. P.* 238 566 [1925] *Schw. P.* 119 468 [1925]	Kontinuierliche Destillation und fraktionierte Kondensation; Apparatur
SOCIÉTÉ DES PRODUITS CHIMIQUES DU BOIS	*D. R. P.* 413 832 [1922] *F. P.* 556 892 [1922]	Zirkulation der in den Kolonnen gewonnenen Dämpfe im Gegenstrom zu der konzentrierenden Lösung; Apparatur
C. MARILLER und L. GRANGER	*D. R. P.* 350 690 [1920]	Geschlossener thermischer Kreislauf mit Dampfkompression
	2. Extraktion.	
	a) Extraktion der flüssigen Essigsäure mit niedrig siedenden Stoffen und Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Extrakt.	
Agfa	*D. R. P.* 302 673 [1915] *Ö. P.* 72460 [1915] „ „ 75732 [1916] *Schw. P.* 70768 [1915]	Extraktion in Gegenwart von wasserbindenden Salzen, z. B. Kieserit, Na_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$
T. BREWSTER	*Can. P.* 247 385 [1925] *E. P.* 187 603 [1922] *F. P.* 557 505 [1922]	Extraktion mit Äther nach Gegenstromprinzip in Kolonnen; Apparatur
H. DREYFUS	*E. P.* 283 702 [1926]	Extraktion mit Gemischen von Lösungsmitteln
Bayer	*D. R. P.* 312 539 [1916]	Extraktionskolonne mit Füllringen
„	„ „ „ 314 943 [1916] *Ö. P.* 89800 [1921]	Extraktion mit Äther in Gegenwart von Bisulfat
T. GOERING	*D. R. P.* 28064 [1883]	Extraktion mit Alkoholen, Äthern oder Estern in Gegenwart von Salzen
I. G.	*F. P.* 633 817 [1927] *E. P.* 295 238 [1927]	Extraktion mit organischen Basen, wie Chinolin u. s. w., unter Zusatz von Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform u. s. w.
SOC. AN. DES DISTILLERIE DES DEUX-SÈVRES [1]	*F. P.* 636 825 [1927] *E. P.* 273 744 [1926] „ „ 290 992 [1927] „ „ 300 246 [1928]	Extraktion mit Estern allein oder gemischt mit Kohlenwasserstoffen und fraktionierte Destillation des Extraktionsgemisches; s. auch *Schw. P.* 127 254 [1927]
H. SUIDA	*E. P.* 255 047 [1926] *F. P.* 618 954 [1926] *Schw. P.* 122 529 [1926]	Extraktion von Essigsäuredämpfen mit Gemischen von hoch und tief siedenden Lösungsmitteln
	b) Extraktion mit hochsiedenden Stoffen und Abdestillieren der Essigsäure aus dem Extrakt.	
I. G.	*F. P.* 633 817 [1927]	Extraktion der flüssigen Säure mit organischen Basen und Lösungsmitteln
H. SUIDA	*D. R. P.* 434 501 [1925] *Can. P.* 264 780 [1926] „ „ 264 781 [1926]	Extraktion mit über 150° siedenden Stoffen; Apparatur; s. auch *F. P.* 594 925 [1925]
„	*D. R. P.* 422 073 [1924] *A. P.* 1 624 810 [1927] *Can. P.* 259 147 [1926] *E. P.* 218 271 [1924]	Extraktion der flüssigen Säure mit über 150° siedenden, in H_2O nicht oder wenig löslichen Lösungsmitteln; s. auch *F. P.* 582 685 [1924] und *Ö. P.* 100 721 [1925]
„	*D. R. P.* 424 666 [1924] *A. P.* 1 624 811 [1927] *Can. P.* 259 146 [1926] *E. P.* 218 272 [1924]	Extraktion von Essigsäuredampf mit über 150° siedenden, in H_2O nicht oder wenig löslichen Lösungsmitteln; s. auch *F. P.* 582 685 [1924] und *Ö. P.* 104 399 [1926]
„	*D. R. P.* 451 179 [1925] *A. P.* 1 621 441 [1927] *Can. P.* 236 555 [1926] *E. P.* 230 447 [1925]	Extraktion von überhitztem Essigsäuredampf mit über 150° siedenden, in H_2O nicht oder wenig löslichen Lösungsmitteln; s. auch *F. P.* 593 091 [1925] und *Ö. P.* 106 231 [1926]

[1] Vgl. GUINOT, *Chim. et Ind.* **21**, 243–51 [1929].

H. SUIDA	*Can. P.* 274 719 [1927] *E. P.* 275 158 [1927] *F. P.* 634 202 [1927] *Ö. P.* 109 173 [1927]	Extraktion aus den Dämpfen der Holzverkohlung mit über 150° siedenden, in H_2O nicht oder wenig löslichen Lösungsmitteln
"	*E. P.* 255 043 [1926] *F. P.* 32158 *Schw. P.* 122 068 [1926]	Wiedergewinnung des Extraktionsmittels aus der wässerigen Schicht durch Extraktion mit tief siedenden Lösungsmitteln und Destillation des Extrakts
"	*A. P.* 1 624 812 [1927] *F. P.* 594 961 [1925]	Wiedergewinnung des Extraktionsmittels aus der wässerigen Schicht durch Extraktion mit sehr hoch siedenden Stoffen, z. B. fetten Ölen, und Destillation des Extrakts
"	*E. P.* 255 047 [1926] *F. P.* 618 954 [1926] *Schw. P.* 122 529 [1926]	Extraktion von Essigsäuredämpfen mit Gemischen von hoch und tief siedenden Lösungsmitteln
"	*F. P.* 639 112 [1927]	Extraktion von Essigsäuredämpfen mit hoch siedenden, in H_2O nicht löslichen Estern

c) Extraktion durch Bindung der Essigsäure an Salze und Gewinnung der Essigsäure aus den gebildeten sauren Salzen durch Erhitzen.

HARBURGER CHEMISCHE WERKE SCHÖN & CO.	*D. R. P.* 292 959 [1915] *Dän. P.* 21175 [1916] *Schwd. P.* 42172 [1917]	Extraktion der flüssigen Säure mit *K*-Acetat
HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G.	*F. P.* 652 965 [1928] *Can. P.* 285 930 [1928]	Extraktion der Säuredämpfe mit Acetaten
"	*F. P.* 652 957 [1928] *Can. P.* 285 928 [1928]	Extraktion mit Acetaten aus Lösungen in organischen Lösungsmitteln
"	*F. P.* 652 966 [1928] *Can. P.* 285 929 [1928]	Extraktion mit tiefschmelzenden Acetaten

d) Extraktion durch Bindung der Essigsäure an adsorbierende Stoffe.

J. BEHRENS	*D. R. P.* 281 093 [1914]	Adsorption aus überhitzten Dämpfen mit aktiver Kohle und Austreiben durch Erhitzen im Vakuum
Bayer	" " " 310 092 [1916]	Adsorption mit aktiver Kohle nach *D. R. P.* 290 656
HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G.	*D. R. P.* 472 399 [1924]	Adsorption aus Dämpfen mit Adsorptionsmitteln, wie Aktivkohle, und Austreiben der Essigsäure durch Dämpfe organischer Flüssigkeiten

e) Behandlung der flüssigen Säure mit wasserbindenden Stoffen.

Griesheim	*D. R. P.* 230 171 [1909]	Behandlung wasserhaltiger Essigsäure mit wasserfreiem $CuSO_4$
HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G.	*F. P.* 651 944 [1928] *Belg. P.* 350 179 [1928]	Behandeln wässeriger Säure, vorzugsweise in Dampfform, mit schmelzflüssigem *Na*-Bisulfat

3. Destillation mit Hilfsstoffen.

a) Destillation mit wasserbindenden Stoffen.

Agfa	*D. R. P.* 282 263 [1914]	Destillation in Gegenwart von Metaphosphorsäure
G. GLOCK	" " " 130 439 [1901] *Schwd. P.* 16508 [1902]	Destillation von Holzessig mit sauren Sulfaten von Alkalien
"	*D. R. P.* 140 220 [1902]	Destillation von Gärungsessig mit sauren Sulfaten von Alkalien
L. ROHRMANN	" " " 61754 [1891] *Schwd. P.* 3432 [1891]	Destillation mit $CaCl_2$, H_2SO_4 oder Chromsäure im Gegenstrom; Apparatur
"	*D. R. P.* 66761 [1892]	Destillation mit $CaCl_2$, H_2SO_4 oder Chromsäure im Gegenstrom unter Einblasen von heißer Luft oder überhitztem Dampf; Apparatur

Soc. des Établissements Barbet	*F. P.* 620 332 [1925] *Schw. P.* 125 707 [1927]	Destillation mit $CaCl_2$

b) Destillation mit Stoffen, die mit Wasser ein azeotropes Gemisch bilden.

Fabrique de soie artificielle de Tubize	*D. R. P.* 435 220 [1923] *A. P.* 1 660 418 [1928] *E. P.* 213 914 [1924]	Kontinuierliche Destillation mit Acetonölen mit einem Siedepunkt zwischen 80° und 130°; s. auch *F. P.* 579 187 [1924]
A. Golodetz und B. Benedix	*D. R. P.* 286 425 [1911]	Zusatz von Stoffen, die mit H_2O oder Essigsäure ein azeotropes Gemisch, das unter 100° übergeht, bilden (allgemeines Verfahren)
I. G.	*E. P.* 294 626 [1928]	Destillation mit Essigsäureestern und Kohlenwasserstoffen oder ihren Halogenderivaten
L. Marckwald	*D. R. P.* 172 931 [1904]	Destillation mit flüchtigen Flüssigkeiten, die mit wässeriger Essigsäure nicht mischbar sind, gegebenenfalls in Gegenwart von Salzen
Soc. an. des Distilleries des Deux-Sèvres	*E. P.* 226 822 [1924] *F. P.* 605 208 [1925] *D. R. P.* 469 823 [1924] *A. P.* 1 668 380 [1928]	Kontinuierliche Destillation in zwei Stufen, mit Entziehungsflüssigkeiten von hohem und niedrigem *Kp*, z. B. zuerst mit Xylol, dann mit Benzol; Apparatur
Soc. An. Progil	*F. P.* 622 680 [1926]	Destillation mit *O*-haltigen Stoffen, die unter 150° sieden
Soc. E. Coppée & Co.	*F. P.* 558 875 [1922]	Destillation mit Stoffen, die in H_2O nicht löslich sind, aber ein azeotropes Gemisch bilden
„	*E. P.* 228 832 [1923] *F. P.* 565 265 [1923]	Destillation mit Stoffen, die in H_2O nicht löslich sind, aber ein azeotropes Gemisch bilden; Apparatur
Soc. des produits chimiques de Clamecy	*E. P.* 269 927 [1927] *F. P.* 628 785 [1926]	Konzentrieren des von Holzgeist und Allylalkohol befreiten Holzessigs mit den bei der Aufarbeitung des Rohholzessigs erhaltenen Holzteerölen; Apparatur

c) Destillation mit Stoffen, die Essigsäure binden.

Haworth und J. Nelson Ltd.	*E. P.* 281 827 [1926] *F. P.* 637 389 [1927]	Destillation mit Alkaliacetaten unter vermindertem Druck
H. Suida	*D. R. P.* 422 073 [1924] *A. P.* 1 624 810 [1927] *Can. P.* 251 147 [1926]	Destillation eines wasserhaltigen Kresolextraktes; s. auch *E. P.* 218 271 [1924], *F. P.* 582 685 [1924], *Ö. P.* 100 721 [1925]

4. Aufarbeiten von Abfallsäuren der Celluloseacetat-Industrie.

Eastman Kodak Co.	*A. P.* 1 536 312 [1925]	Behandeln mit heißer Luft und fraktionierte Kondensation
„	„ „ 1 536 334 [1925]	Verestern der Essigsäure im Acetylierungsgemisch
„	„ „ 1 560 620 [1925]	Destillation im Vakuum und fraktionierte Kondensation
Du Pont	„ „ 1 546 902 [1925]	Neutralisieren der Schwefelsäure, Zerstäuben an erhitzten Flächen und fraktionierte Kondensation
Soc. chimique des usines du Rhône	*D. R. P.* 462 994 [1926] *F. P.* 624 244 [1926]	Behandeln mit starken Säuren und Extraktion mit Lösungsmitteln
Verein f. chem. Ind.	*E. P.* 268 778 [1927]	Destillation bei fallender Temperatur und fallendem Druck
Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G.	*D. R. P.* 424 069 [1921] *E. P.* 235 727 [1924]	Aussalzen der Cellulosestoffe; s. auch *F. P.* 582 554 [1924]
Dr. A. Wacker, Ges. f. elektrochem. Industrie, G. m. b. H.	*D. R. P.* 473 833 [1926]	Zusatz von Gemischen von Kohlenwasserstoffen (auch chlorierten), welche die Essigsäure lösen, und Abscheidung der Essigsäure aus der Lösung durch Zusatz von wenig Wasser oder einer mit Essigsäure nicht mischbaren Flüssigkeit oder durch Anwendung tieferer Temperatur oder durch fraktionierte Destillation

Bei einem Vergleich der wichtigsten Essigsäurekonzentrationsverfahren kommt MARILLER bezüglich ihrer Wärmebilanz zu folgenden Ergebnissen (*Chim. et Ind.* **19**, Sonderheft, 134–40 [1928]; vgl. auch MARILLER, La Carbonisation des Bois, Lignites et Tourbes, Paris 1924, S. 196 ff; ferner MAUGER, *Chim. et Ind.* **15**, 476 [1926], SUIDA, *Österr. Chemiker-Ztg.* **30**, 1 [1927] und GUINOT, *Chim. et Ind.* **21**, 234–51 [1929]):

Dampfverbrauch für 1 *kg*		Verfahren
Rohsäure	rektifizierte Säure	
41,1 *kg*	63,2 *kg*	Direkte Destillation ohne Wärmeausnutzung
26,9 „	41,3 „	„ „ mit „
32,6 „	42,3 „	Azeotropes Verfahren
21,0 „	25,6 „	SUIDA-Verfahren

SUIDA (l. c.) gibt folgende Übersicht über die Kosten der Verarbeitung von etwa 10%iger Rohessigsäure auf 98–100%ige Reinessigsäure unter Aufarbeitung aller schwachen Säuren und unter Gewinnung von Rohholzgeist (ausschließlich Gestehungskosten für Rohmaterial, aber einschließlich Löhnen):

	Für 1 *kg* 100%ige *konz.* Reinsäure	
Über Graukalk ohne Entteerung der Ofendämpfe	GM	0,25
Nach der Graukalk-Methode mit Teerscheidung der Ofendämpfe	„	0,21
Nach der azeotropen Methode	„	0,19
Nach der Extraktionsmethode (SUIDA) ohne Entteerung der Ofendämpfe	„	0,14
Nach der Extraktionsmethode (SUIDA) mit Teerscheidung der Ofendämpfe	„	0,09

III. Vergären von kohlehydrat- bzw. cellulosehaltigen Rohstoffen.

Da bei der Hydrolyse von Holz durch hochkonzentrierte Salzsäure neben Kohlehydraten Essigsäure gebildet wird, hat man auch versucht, Essigsäure aus der anfallenden *HCl*-Lösung zu gewinnen. Im *D. R. P.* 421 829 [1922] der TH. GOLDSCHMIDT A. G. (Erfinder: HÄGGLUND und FÄRBER) wird z. B. vorgeschlagen, das bei der Destillation salzsäurehaltiger Kohlehydratlösungen (s. Bd. **I**, 710) erhaltene Kondensat mit wasserentziehenden Stoffen (Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Calciumchlorid) auf Temperaturen unterhalb des Kochpunktes zu erhitzen, die Salzsäure abzutreiben und aus dem Rückstand die Essigsäure abzudestillieren. Auch Sulfitablauge enthält nicht unbeträchtliche Mengen Essigsäure, nach HÄGGLUND[1] etwa 0,15–0,7%, neben 0,008–0,0016% Ameisensäure. Die Aufgabe, diese Essigsäure technisch zu gewinnen, scheint bisher noch nicht gelöst zu sein.

Nicht aussichtslos erscheinen die Versuche, Essigsäure aus billigen kohlehydrathaltigen Ausgangsstoffen durch Gärung herzustellen. Nach Untersuchungen von FRED und PETERSON (*Ind. engin. Chem.* **13**, 211, 757 [1921]; **15**, 126 [1923]) stellen Maiskolben, Haferhülsen, Erdnußschalen u. s. w. ein sehr geeignetes Material zur Gewinnung von Essigsäure (neben Milchsäure) dar. Ein durch Aufschließen von Maiskolben mit 2%iger Schwefelsäure gewonnener Extrakt, der 30–40% des Rohmaterials an Xylose enthält, wird, auf einen Zuckergehalt von 30% gebracht, bei 30° mit Lactobacillus pentoaceticus vergoren nnd liefert in 10–12 Tagen fast quantitativ äquimolekulare Mengen beider Säuren (vgl. ALLEN, Industrial Fermentations, New York 1926, S. 104 ff.). Auch das technisch anscheinend schon gut durchgearbeitete Verfahren von LANGWELL benutzt als Ausgangsmaterial vor allem Maiskolben, ferner Reisstroh und ähnliche cellulosehaltige Abfälle (*E. P.* 134 265 [1918], 161 294 [1920], 248 795 [1926], 271 254 [1927]; *A. P.* 1 443 881 [1923], 1 602 306 [1926], 1 639 571 [1927]; *F. P.* 50445 [1919], 24578 [1921], 604 277 [1926], 624 509 [1926]; vgl. ALLEN, l. c., S. 20 ff., sowie LANGWELL und HIND, Journ. Inst. Brewing **29**, 302 [1923]). Die Gärung wird mit Hilfe von Bakterien, die sich unter anderm im Dung, Teich- und Abwasserschlamm finden, bei 60–65° unter

[1] HÄGGLUND, Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol. Braunschweig 1915.

Zusatz von alkalischen Substanzen und Nährstoffen ausgeführt, wobei sich die Einhaltung einer Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-9} bis 10^{-5} als besonders günstig erwiesen hat. Durch Regelung der Menge der zugesetzten Nährstoffe kann man die Art und Menge der zu gewinnenden Produkte beeinflussen, insbesondere bewirken, daß mehr Essigsäure und wenig oder gar kein Alkohol gebildet werden (z. B. 1,5 *kg* Essigsäure [neben 0,3 *kg* Buttersäure] und 0,77 *kg* Alkohol aus 12 *kg* trockenen Maiskolben). — Das Melasseschlempeverfahren von EFFRONT (*Chem.-Ztg.* **38**, 386 [1914]), das die Spaltung der unter anderm auch in Weintrebern enthaltenen Aminosäuren in Ammoniak bzw. Trimethylamin und Fettsäuren zum Gegenstand hat (an der Reaktion dürften wohl auch Kohlehydrate beteiligt sein), hat sich offenbar nicht bewährt.

In der Tabelle auf Seite 654 sind noch einige weitere Patente zur Herstellung von Acetaldehyd bzw. Essigsäure zusammengestellt, die sich von den bisher erwähnten durch ein anderes Ausgangsmaterial oder durch einen wesentlich abweichenden Reaktionsmechanismus unterscheiden. Es sind hier auch die sehr beachtenswerten Verfahren angeführt, die auf einen Ersatz des Calciumcarbids — als Quelle für das zur Essigsäure verwendete Acetylen — hinzielen und Wassergas, Methan und besonders Methanol zum Ausgangspunkt dieser Synthese machen wollen.

Handelssorten[1]. Die Rohessigsäure der Holzverkohlungsindustrie kann als organische Verunreinigungen *Cu, Fe, As, Ca* und Mineralsäuren, als organische Beimengungen Acetaldehyd, Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Ester dieser Säuren sowie Phenole und Laktone enthalten. Als Verunreinigungen der synthetischen Rohessigsäure kommen *Cu, Fe, Mn, As,* Mineralsäuren, Acetaldehyd, Paraldehyd, Crotonaldehyd, Crotonsäure, β-Oxybuttersäure, Vinylessigsäure, Formaldehyd, Ameisensäure sowie Ester der Ameisen- und Essigsäure in Betracht. Beide Rohsäuren kommen kaum in den Handel. Essigsäure, technisch, enthält bis 60%, meist 30% Essigsäure; sie soll praktisch frei von anorganischen Verunreinigungen sein und darf nur so viel organische Verunreinigungen enthalten, daß empfindliche Farbstoffe durch sie beim Ausfärben nicht verändert werden. Sie hält die Permanganatprobe (s. u.) nicht aus. Essigsäure, technisch rein (Eisessig), ist meist 98—100%ig. Sie soll praktisch frei von Schwermetallen und Mineralsäuren sein; die rote Färbung bei der Permanganatprobe soll wenigstens einige Sekunden bestehen bleiben. Essigessenz, 80%ig (Genuß-Essigsäure), ist frei von Mineralsäuren und anderen anorganischen Verunreinigungen. Organische Verunreinigungen, auch Homologe der Essigsäure, müssen weitgehend entfernt sein (Ameisensäuregehalt muß — in Deutschland — unter 0,5% liegen). Die Permanganatprobe muß mindestens 3—5′ bei 15° unverändert ausgehalten werden. Essigsäure, chemisch rein, 98—100%ig, soll keinerlei Verunreinigungen enthalten. Bei der Permanganatprobe soll die ursprüngliche Farbe mindestens 10′ bei 15° völlig unverändert bleiben. Ameisensäuregehalt möglichst unter 0,3%. Eine derartige Ware entspricht den Bedingungen des *D. A. B. 5*. Acidum aceticum, *D. A. B. 6,* muß in jeder Hinsicht den Anforderungen des *D. A. B. 6* entsprechen, darf also insbesondere bei der Permanganatprobe die rote Farbe innerhalb 1^h nicht verlieren.

Prüfung der Essigsäure auf anorganische Verunreinigungen: Erhitzt man eine Mischung von 1 cm^3 Essigsäure und 3 cm^3 Natriumhypophosphitlösung $^1/_4{}^h$ im siedenden Wasserbade, so darf sie keine dunkle Färbung annehmen (*As!*). Eine wässerige Lösung 1 : 19 darf nach Zusatz von 3 Tropfen Natriumsulfit keine Veränderung zeigen (*Fe* oder *Cu*!); nach Zusatz von einigen Tropfen reiner HNO_3 soll sie weder durch Bariumnitrat noch durch Silbernitratlösung verändert werden (H_2SO_4, SO_2, *HCl*!). Prüfung auf organische Verunreinigungen: Man mischt 6 cm^3 Essigsäure mit 14 cm^3 Wasser und 1 cm^3 Kaliumpermanganat (1 : 1000). Die Mischung darf in einer gewissen Zeit die blaurote Farbe nicht verlieren („Permanganatprobe“). Rasche und starke Farbänderung läßt

[1] S. auch „Essig und Essigessenz“, von K. WINDISCH, in *Lunge-Berl*, Bd. **4**, 226 ff. und „Essigsäure“, von MESSNER und STADLMAYER, Bd. **3**, 1105; ferner Metallbörse **18**, 2423 [1928]; **19**, 350 [1929]

auf Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Crotonsäure, Paraldehyd, Ameisensäure, Ketone und empyreumatische Stoffe schließen. Erhitzt man 1 *cm*³ Essigsäure mit einer Lösung von 2 *g* Natriumcarbonat in 10 *cm*³ Wasser und mit 5 *cm*³ Quecksilberchloridlösung $^1/_2{}^h$ im siedenden Wasserbade, so zeigt Trübung oder Niederschlagbildung reduzierende Stoffe, wie Ameisensäure, Acetaldehyd, Crotonaldehyd oder Crotonsäure, an. Beim Verdampfen von 10 *cm*³ Essigsäure in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade darf kein Rückstand hinterbleiben (höher siedende Stoffe oder organische Salze!).

Gehaltsbestimmung: In ein mit Glasstopfen versehenes Pulverglas oder in einen ERLENMEYER-Kolben von 200–250 *cm*³ Inhalt werden etwa 30 *cm*³ Wasser gegeben und Glas mit Wasser genau gewogen. Dann läßt man bei 95–100%iger Säure 2 *cm*³ der zu untersuchenden Essigsäure (bei schwächeren Säuren entsprechend mehr, wie z. B. bei 80%iger Säure 3 *cm*³) in das Wasser einlaufen und wägt wieder. Darauf fügt man einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit *n-NaOH*-Lösung, die bei einer Zimmertemperatur von 20° eingestellt ist, bis auf schwache Rotfärbung.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel: $\frac{\text{verbrauchte } cm^3 \text{ Lauge} \times 6{,}0032}{\text{Einwaage}}$ = Prozentgehalt. Normallauge wird mit Phenolphthalein als Indicator eingestellt; als Urtitersubstanz wird reinstes Kalium bitartaricum 100% für analytische Zwecke benutzt.

Bestimmung des Ameisensäuregehaltes der Essigsäure: Entweder gewichts- bzw. maßanalytisch, durch Wägung des bei der Reduktion von Mercurichlorid gebildeten Mercurochlorids (Chemist-Analyst **17**, No. 1, S. 7 [1928]; *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 1984) oder durch Zurücktitrieren des nicht in Reaktion getretenen Mercurichlorids (*Arbb. Gesundheitsamt* **30**, 178 [1909]) oder gasvolumetrisch, durch Bestimmung des Kohlenoxyds, das bei der Zersetzung der Ameisensäure mit *konz.* Schwefelsäure oder mit Essigsäureanhydrid entsteht (*Chem.-Ztg.* **38**, 598 [1914]). Auf der Bestimmung des Ameisensäuregehaltes beruhen die meisten Verfahren zum Nachweis von Essigessenz in Gärungsessig bzw. zur Unterscheidung von Essigessenz und Gärungsessig; zweckmäßig werden hierbei die reduzierend wirkenden Substanzen außer Ameisensäure vor der Reaktion mit Sublimat entfernt (vgl. KRAUSE, S. 105). Nach WÜSTENFELD und KREIPE (*Dtsch. Essigind.* **32**, 345 [1928]) sollen sich Spritessig und Essenzessig durch ihr Verhalten im ultravioletten Licht der Quarzquecksilberlampe unterscheiden lassen, ein Verfahren, dessen Zuverlässigkeit anzuzweifeln ist (vgl. REIF, *Ztschr. Unters. Lebensmittel* **57**, 269 [1929] und unveröffentlichte Arbeiten von FLURY). Über ältere Vorschläge zur Unterscheidung von Gärungsessig von Essenzessig s. *Ztschr. analyt. Chem.* **68**, 125 [1926]. Die Verfahren der Identifizierung synthetischer Essigsäure durch Nachweis oder Bestimmung etwa darin vorhandenen Quecksilbers (vgl. *Arbb. Reichsgesundheitsamt* **57**, 173 [1926]; *Ztschr. analyt. Chem.* **68**, 123 [1926]; Metallbörse **16**, 2357 [1926]) sind durch den inzwischen von der Industrie erzielten hohen Reinheitsgrad praktisch bedeutungslos geworden. Über die Bestimmung von Essigsäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid s. WALTON und WITHROW, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 2689 [1923]. Angaben über die steueramtliche Prüfung s. Technische Bestimmungen zu den Ausführungsbestimmungen zum Gesetz über das Branntweinmonopol vom 8. April 1922 (Reichsministerialbl. **51**, 693 [1923]). Dort (S. 692) finden sich auch die Vorschriften über Vergällung von Essigsäure, die meist mit Acetonnachläufen oder mit Aluminiumsulfat vorgenommen wird.

Verwendung. Essigsäure wird in verdünntem Zustande als „Essig“ zu Genußzwecken gebraucht. Sie findet ferner technische Anwendung zur Darstellung von organischen Farbstoffen, Arzneimitteln, Riechstoffen und Zwischenprodukten dieser Industrien (z. B. von Chloressigsäure, Acetin, Acetanilid, Aspirin, Antipyrin, Phenacetin, Cumarin, Vanillin u. s. w.). Große Mengen werden auf Acetate und Ester verarbeitet. Wichtige Essigsäurederivate sind ferner Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid, welch letzteres, zusammen mit Essigsäure, insbesondere bei der Herstellung von Acetylcellulose, Verwendung findet. Essigsäure ist – als solche und in Form ihres Calciumsalzes – auch Ausgangsprodukt für die Herstellung von Aceton. Auch in der Textilindustrie, zur Herstellung von Beizen, Appretur- und Imprägnierungsmitteln, in der Kunststoffindustrie, bei der Fabrikation von Lacken, Klebmitteln und Kunststoffen, zur Koagulierung von Kautschuk aus Latex, zur Caseingewinnung, zur Entzuckerung von Melasse und zu zahlreichen anderen gewerblichen Zwecken wird Essigsäure gebraucht. Den „Verkehr mit Essigessenz“ regelt eine Verordnung vom 14. Juli 1908. Außerdem kommen für die Verwendung der Essigsäure bzw. des Essigs als Genußmittel die Festsetzungen des „Deutschen Nahrungsmittelbuches“ (herausgegeben von V. GERLACH, 3. Aufl., Heidelberg 1922) maßgebend in Betracht.

Versteuerung. Durch das Branntweinsteuergesetz vom 15. Juli 1909 wurde aus Holzessig oder essigsauren Salzen hergestellte, zu Genußzwecken geeignete Essigsäure einer Verbrauchsabgabe unterworfen. Seit dem 1. Mai 1922 beruht die Besteuerung der Essigsäure auf dem Gesetz über das Branntweinmonopol vom 8. April 1922 (Anlage 14 des Gesetzes über Änderungen im Finanzwesen vom 8. April 1922, RGB. I, S. 433). Die Ausführungsbestimmungen dazu sind in der „Essigsäureordnung“ enthalten (Anlage 3 der Grundbestimmungen zu diesem Gesetz, Zentralblatt für das

Deutsche Reich 1922, S. 865). Der Essigsäuresteuer im Inland unterliegt in anderer Weise als durch Gärung gewonnene Essigsäure, ferner Essigsäure und Essig, die aus dem Ausland in das Monopolgebiet eingeführt werden. Die Höhe der Steuer richtet sich nach dem Verkaufspreise des Branntweins, der zur Bereitung von Speiseessig abgegeben wird. Gemäß Verordnung des Reichsministers der Finanzen vom 22. Januar 1923 (RGB. I, S. 72) besteht der Essigsäuresteuersatz für den Doppelzentner wasserfreier Säure in dem Unterschiede zwischen den Kosten des Branntweins, der für die Herstellung von 1 *dz* wasserfreier Säure im Gärungsessig notwendig ist, und den Kosten des Calciumcarbids, das für die Herstellung von 1 *dz* wasserfreier Essigsäure notwendig ist. Für die Berechnung der Kosten für den Gärungsessig wird der Essigbranntweinpreis und ein Verbrauch von 1,43 *l* Weingeist für 1 *kg* wasserfreier Säure zugrunde gelegt, für die Berechnung der Kosten für die Essigsäure, die in anderer Weise als durch Gärung gewonnen ist, der durchschnittliche Großhandelspreis für Calciumcarbid im Vormonat und ein Verbrauch von 2 *kg* Calciumcarbid für 1 *kg* wasserfreie Säure. Einem um 50% erhöhten Steuersatz unterliegen: *a)* Essigsäure, die über das Betriebsrecht oder das Hilfsbetriebsrecht und im Falle der Kürzung über das gekürzte Betriebsrecht oder Hilfsbetriebsrecht hinaus in den freien Verkehr tritt; *b)* Essigsäure und Essig, die aus dem Auslande eingehen. Die Essigsäuresteuer beträgt z. Z. (1. April 1929) für in Anrechnung auf das Betriebsrecht oder Hilfsbetriebsrecht abgefertigte Essigsäure 49,40 RM., für andere Essigsäure, sowie für Essigsäure und Essig, die aus dem Ausland eingeführt werden 74,10 RM. für den Doppelzentner wasserfreier Säure. Von der Steuer befreit sind nach § 8 der Essigsäureordnung: *a)* Essigsäure, die nur zu gewerblichen Zwecken geeignet ist; *b)* Essigsäure und aus dem Ausland eingeführter Essig, die unter Einhaltung der hierfür erlassenen Bestimmung zu gewerblichen Zwecken verwendet werden; *c)* Essigsäure, die unter amtlicher Aufsicht ins Ausland ausgeführt wird. Als nur zu gewerblichen Zwecken geeignet ist Essigsäure anzusehen, die einen Gehalt an wasserfreier Säure von nicht mehr als 60 *Gew.-%* hat und außerdem den vom Reichsmonopolamt näher bestimmten Anforderungen entspricht.

Wirtschaftliches. Über die deutsche Essigsäureindustrie gibt folgende amtliche Statistik Auskunft:

1913–1921 Rechnungsjahre (1. April bis 31. März); 1922/23 bis 1925/26 Betriebsjahre (1. Oktober bis 30. September)	Zahl der Betriebe, die Essigsäure herstellen: überhaupt	darunter aus Holzessig	darunter aus essigsauren Salzen	darunter aus Carbid	darunter aus nicht selbst erzeugtem Aldehyd	darunter aus sonstigen Rohstoffen	Zahl der Betriebe, die zu Genußzwecken geeignete Essigsäure herstellen	Zahl der Betriebe, die nur zu gewerblichen Zwecken geeignete Essigsäure herstellen	Menge der (als wasserfreie Säure berechneten) versteuerten Essigsäure (Doppelzentner)	vergällten Essigsäure (Doppelzentner)	ohne Vergällung zur steuerfreien Verwendung versandten Essigsäure (Doppelzentner)	Ertrag der Essigsäureverbrauchsabgabe M. von 1923/24 ab RM.
1913	22	–	22	–	–	–	16	6	26 818	959	.	804 462,45
1914	24	–	24	–	–	–	16	8	28 090	1 097	.	842 674,85
1915	23	–	23	–	–	–	15	8	32 404	677	.	972 043,60
1916	23	–	23	–	–	–	15	8	12 853	424	.	385 586,30
1917	21	–	21	–	–	–	13	8	14 103	333	.	423 122,65
1918	21	–	17	3	1	–	17	4	31 712	126	.	2 081 119,35
1919	21	1	14	5	–	1	16	5	58 979	80	.	.
1920	20	1	11	5	–	3	16	4	44 831	6 680	.	.
1921	19	2	11	4	–	2	14	5	51 811	10 960	.	.
1922 (1. April bis 30. Sept.)	18	1	12	4	–	1	14	4	24 973	6 889	.	.
1922/23	17	1	10	4	–	2	14	3	20 152	1 224	87 579	.
1923/24	19	2	10	4	–	3	14	5	26 972	205	97 487	1 297 571,93
1924/25	21	2	11	3	–	5	17	4	49 648	728	133 666	2 566 160,90
1925/26	18	1	9	3	–	5	14	4	41 232	211	148 639	2 048 244,15

Die gesamte deutsche Essigsäureerzeugung dürfte 1928 einer Menge von 20 000 *t* nahekommen. Die deutsche Graukalkerzeugung, die vor dem Kriege rund 15 000 *t* betrug, dürfte auf etwa $^2/_3$ dieser Menge zurückgegangen sein; die deutsche Einfuhr an Graukalk, die sich früher auf etwa 20 000 *t* jährlich belief, betrug 1927 nur noch etwa 5900 *t*.

Nach den Angaben der Handelsstatistik betrug die Gesamtausfuhr von Essigsäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid (Stat. Nr. 297) in den Betriebsjahren 1923/24 42 441 *dz*, 1924/25 66 773 *dz*, 1925/26 69 689 *dz* (die Essigsäure nicht als wasserfreie Säure berechnet) Von der Ausfuhr des Jahres 1925/26 entfielen 18 093 *dz* auf den Veredlungsverkehr. Die Ausfuhr richtete sich überwiegend nach den Niederlanden mit 30 802 *dz* oder 44,2% und nach Großbritannien mit 21 361 *dz* oder 30,6% der Gesamtausfuhr von Essigsäure und Essigsäureanhydrid. Ansehnliche Mengen wurden ferner nach Britisch-Indien, den Vereinigten Staaten von Amerika und Argentinien abgefertigt.

Der Essigsäureverbrauch der Vereinigten Staaten von Nordamerika betrug 1925 etwa 27 000 *t*; die amerikanische Graukalkerzeugung hat im Vergleich zu 1914 (75 000 *t*) verhältnismäßig wenig abgenommen (1927 etwa 71 000 *t*). Die Welterzeugung von Essigsäure kann z. Z. auf 70 000 bis 80 000 *t*, die von Graukalk auf etwa 120 000 *t* geschätzt werden. Fabriken zur Herstellung von synthetischer Essigsäure bestehen außer in Deutschland noch in der Schweiz, in Frankreich, Italien,

Holland, in den Vereinigten Staaten, in Canada und Japan; die bedeutendsten Hersteller synthetischer Essigsäure sind *I. G.*, DR. A. WACKER G. M. B. H., LONZA A.-G., SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE, ACÉTOSYNTHÈSE und SHAWINIGAN CO.

Literatur: G. BUGGE, Die Industrie der Holzdestillationsprodukte. Dresden und Leipzig 1927. – H. M. BUNBURY, Die trockene Destillation des Holzes. Übers. v. W. ELSNER, Berlin 1925. – VICTORIA KESSLER, Die Essigsäure, ihre Gewinnung und wirtschaftliche Bedeutung. Berlin 1922. – M. KLAR, Technologie der Holzverkohlung unter besonderer Berücksichtigung der Herstellung von sämtlichen Halb- und Ganzfabrikaten aus den Erstlingsdestillaten. 2. Aufl., Berlin 1910 (Manuldrucke 1921 und 1923). – CH. MARILLER, La Carbonisation des Bois, Lignites et Tourbes. Paris 1924. – S. MIERZINSKI, Die Industrie der Essigsäure und der essigsauren Salze. Leipzig 1905. – ALFRED WAGNER, Die Herstellung von Essigsäure, Gärungsessig, Buttersäure, Citronensäure und Milchsäure. 2 Bde. Wien und Leipzig 1926.
G. Bugge.

Essigsaure Salze (Acetate). Da die Essigsäure einbasisch ist, so entsprechen ihre neutralen Salze der Formel $CH_3 \cdot CO_2Me$. Die Alkali- und Erdalkalisalze verbinden sich aber noch mit 1 und 2 *Mol.* Essigsäure zu einfach und zweifach sauren Salzen. Die mehrwertigen Metalle bilden ferner basische Salze. Die Acetate krystallisieren meist gut. In Wasser sind die neutralen Salze löslich; schwer aufgenommen werden in der Kälte nur das Quecksilberoxydul- und das Silbersalz. In verdünnter wässeriger Lösung sind die Alkalisalze fast völlig dissoziiert. Die Salze schwächerer Basen, wie des Eisen- und Aluminiumoxyds, spalten sich beim Eindunsten oder Kochen ihrer Lösungen teilweise oder völlig in Oxyd und freie Säure. Starke Mineralsäuren sowie die nichtflüchtigen organischen Säuren treiben die Essigsäure aus ihren Salzen völlig aus. Doch kann auch je nach den Mengenverhältnissen der umgekehrte Fall eintreten (H. LESCOEUR, *Bull. Soc. chim. France* [2] **23**, 258 [1875]). Wasserfreie oder in Alkohol gelöste Essigsäure zersetzt die Alkalicarbonate nicht. Im Gegenteil fällt Kohlensäure aus einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat Kaliumcarbonat und macht die Essigsäure frei. Die trockene Destillation der Acetate verläuft je nach der vorliegenden Base verschieden. Alkalisalze und andere Salze starker Basen geben vorwiegend Aceton und Kohlensäure, die entweder mit der Base verbunden bleibt oder frei entweicht (Magnesium, Blei), ein Oxyd zurücklassend. Neben Aceton entstehen in geringerer Menge Mesityloxyd, Phoron und andere Kondensationsprodukte. Aluminiumacetat läßt einen großen Teil der Säure unzersetzt entweichen, Kupferacetat liefert viel Essigsäure, *Cu*, CO_2 und *C*. Über die Wärmezersetzung einer großen Anzahl von Metallacetaten s. W. KRÖNIG, *Ztschr. angew. Chem.* **37**, 667 [1924]. Beim Erhitzen eines Acetats mit Alkalihydroxyd entsteht neben Carbonat Methan. Die Elektrolyse des Kaliumsalzes in wässeriger Lösung liefert am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Pol Kohlensäure und Methan, in absolut alkoholischer Lösung Äthan. Alkaliacetate geben beim Erhitzen mit arseniger Säure Kakodyl und Kakodyloxyd. Phosphorchloride, Phosgen, Sulfurylchlorid führen die Acetate je nach den Versuchsbedingungen in Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid über. Alkaliacetate geben mit Essigsäureanhydrid schön krystallisierende Verbindungen (H. FRANZEN, *B.* **41**, 3641 [1908]); mit schwefliger Säure vereinigen sie sich zu losen Doppelverbindungen, weißen voluminösen Pulvern, die beim Erhitzen zerfallen (*M. L. B.*, *D. R. P.* 212 902); sie addieren ferner Wasserstoffsuperoxyd (J. TAFEL, *B.* **27**, 823, 2301 [1894]; R. WILLSTÄTTER, *B.* **36**, 1829 [1903]; J. D'ANS und W. FRIEDERICH, *Ztschr. anorgan. Chem.* **73**, 337 [1911]) und verschiedene Phenole (CHEM. WERKE VORM. DR. H. BYK, *D. R. P.* 100 418; R. F. WEINLAND und W. DENZEL, *B.* **47**, 2249, 2993 [1914]) wie z. B. Guajacol, Carvacrol, Eugenol, Brenzcatechin.

Die Darstellung der Acetate erfolgt durch Auflösen des Oxyds, Hydroxyds oder Carbonats des Metalls in verdünnter Essigsäure oder durch doppelte Umsetzung des Barium-, Calcium- oder Bleiacetats mit einem löslichen Sulfat. Wasserfreie Acetate können auch aus Estern der Essigsäure hergestellt werden, indem man diese, in Gegenwart oder in Abwesenheit von Lösungsmitteln, wie z. B. Alkoholen, mit Hydroxyden, Carbonaten oder Bicarbonaten in Reaktion bringt (HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G., *D. R. P.* 463 829 [1925], 472 123 [1926] und 472 124 [1926];

F. P. 625 561 [1925]; *A. P.* 1 645 265 und 1 648 516 [1927]). Erwähnt sei, daß man aus vielen Nitraten mittels Essigsäureanhydrids Acetate gewinnen kann (E. SPÄTH, *Monatsh. Chem.* **33**, 235 [1912]).

Über ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung essigsaurer Salze aus Alkohol s. CH. H. JACOB, *D. R. P.* 218 863 [1908].

Leitet man Blausäure, hergestellt aus Kohlenoxyd und Ammoniak durch Überleiten über Aluminiumoxyd oder Thorerde bei 500—600°, zusammen mit Methylalkoholdampf über dieselben Katalysatoren bei 250—300° unter Druck, so entsteht Acetamid, das bei der Verseifung Acetate liefert neben Ammoniak, das erneut zur Gewinnung von Blausäure dient (SYNTHETIC AMMONIA AND NITRATES LTD., Stockton-on-Tees, PH. A. SMITH, H. G. SMITH, *E. P.* 271 969 [1926]). Es bleibt abzuwarten, ob dieses originelle Verfahren technischen Wert erlangen wird.

Den Nachweis eines Acetats führt man mittels der blutroten Färbung des Eisensalzes, das durch Zusatz von Eisenchlorid gebildet und beim Kochen der Lösung zersetzt wird, durch den Geruch des Essigäthers, welcher bei gelindem Erwärmen mit Alkohol und etwas *konz.* Schwefelsäure entsteht, und schließlich durch die Reaktion mit arseniger Säure, die das intensiv riechende Kakodyl liefert. Da sich aber die Salze anderer Fettsäuren bei diesen Reaktionen ähnlich verhalten, so muß man im Zweifelsfall das Sibersalz herstellen und seinen Metallgehalt (64,65%) bestimmen.

Bestimmung von Essigsäure in Acetaten. Man löst 2,5 *g* Substanz in 40 cm^3 Wasser, versetzt mit 20 cm^3 85%iger Phosphorsäure, die frei von flüchtigen Säuren sein muß, und 350 cm^3 Xylol und destilliert, bis nur noch eine dünne Xylolschicht auf der Phosphorsäurelösung schwimmt. Das Destillat titriert man mit $n/_3$-Natronlauge (carbonatfrei!) gegen Phenolphthalein. Enthält die Probe auch Chloride, so titriert man diese mit $n/_{10}$-Silbernitratlösung gegen Chromat (O. A. PICKETT, *Journ. Ind. engin. Chem.* **12**, 570 [1920]).

Aluminiumacetate. Das normale Salz $Al_2(C_2H_3O_2)_6$ ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Diese schmeckt süßlich adstringierend. Sie zersetzt sich schon bei längerem Stehen, schneller beim Eindunsten oder Kochen unter Abscheidung basischer Salze.

Die nachstehende Tabelle gibt *spez. Gew.*, ° *Bé* und Al_2O_3-Gehalt der Lösung bei 17° an.

D	° *Bé*	$g Al_2O_3 l$	*D*	° *Bé*	$g Al_2C$
1,012	1,6	5	1,074	9,9	30
1,025	3,4	10	1,086	11,3	35
1,038	5,0	15	1,093	12,8	40
1,050	6,7	20	1,1	13	45
1,062	8,3	25	—	—	—

Man erhält die Lösung entweder durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in der berechneten Menge verdünnter Essigsäure oder durch doppelte Umsetzung von Aluminiumsulfat mit Bleizucker oder Calciumacetat, eine Operation, die gewöhnlich am Orte des Verbrauches, d. i. in Färbereien, vorgenommen wird.

Man löst beispielsweise 1500 *kg* Tonerdehydrat (12%) in 1000 *kg* Essigsäure von 12° *Bé* bei gelinder Wärme auf, filtriert und stellt durch Verdünnung mit Wasser auf 10° *Bé* ein. Diese Flüssigkeit enthält dann keinerlei Verunreinigungen, namentlich kein Eisen, von dem schon minimale Mengen störend wirken, weil es die Farbtöne unrein macht. Löst man 665 *kg* Tonerdesulfat in 1000 *kg* heißem Wasser, mischt mit einer heißen Lösung von 1137 *kg* Bleizucker in 1000 *kg* Wasser, läßt absitzen und filtriert, so erhält man gleichfalls eine Aluminiumacetatlösung. Sie wird auf 10° *Bé* eingestellt. Ein Überschuß von Bleizucker ist sorgfältig zu vermeiden. Dennoch ist die Flüssigkeit stets bleihaltig. Sie dient als Beize beim Drucken von Alizarinrot („Rotbeize") und zur teilweisen Neutralisation der Säure bei Herstellung von Anilinoxydationsschwarz. Ihre Anwendung als Beize beruht darauf, daß sie weitgehend hydrolysiert ist. Beim Dämpfen des mit ihr durchtränkten Gewebes tritt völlige Spaltung ein in Tonerdehydrat, das auf der Faser zurückbleibt und sich mit dem Farbstoff zu einem Lack vereinigt, und Essigsäure, die sich leicht verflüchtigt.

Man kann Aluminiumacetatlösungen auch auf elektrochemischem Wege herstellen, indem man Aluminiummetall anodisch oxydiert, während Essigsäure als Elektrolyt dient. Das Verfahren ist angeblich billiger als die chemische Darstellung (DR. ALEXANDER WACKER, GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE G. M. B. H., München, *D. R. P.* 379 512; *Schw. P.* 106 775 [1923]; H. CRUSE, *E. P.* 213 088 [1923]).

Von basischen Aluminiumacetaten ist eine ganze Anzahl bekannt, die zum Teil in löslicher, zum Teil unlöslicher Form existieren. Das $^2/_3$-essigsaure Salz $Al_2(OH)_2(C_2H_3O_2)_4 + 3\,H_2O$, durch Verdampfen seiner Lösung unterhalb 38° erhalten, ist eine weiße, gummiartige, in Wasser völlig lösliche Masse (W. CRUM, *A.* **89**, 156, [1854]). In weißen unlöslichen Krusten oder als Pulver, mit anderem Krystallwasser-

gehalt als das lösliche Salz, scheidet es sich bei längerem Stehen einer Lösung aus. In unlöslicher Form existiert das 1/3-Acetat $Al_2(OH)_4(C_2H_3O_2)_2$. Man erhält es, wenn man eine Lösung des neutralen Acetates für sich unter Druck erhitzt. Die DR. ALEXANDER WACKER GESELLSCHAFT (*D. R. P.* 347 606 [1920]) stellt das Salz durch 10stündiges Kochen von 131,5 Tl. Aluminiumchlorid mit 400 Tl. Eisessig her; es soll auf diesem Wege nahezu chlorfrei erhalten werden. Erwähnt sei ferner das 1/2-basische Acetat $Al_2(OH)_3(C_2H_3O_2)_3$ (E. DE HAËN, CHEM. FABRIK LIST, *D. R. P.* 190 451).

Man erwärmt zur Darstellung 64,7 *kg* Natronalaunlauge (33–34° *Bé* stark mit 17,6% Aluminiumsulfatgehalt) auf 55°, gibt 19 *kg* einer Mischung von 71,3 *kg* krystallisiertem Natriumacetat und 28,6 *kg* calcinierter Soda hinzu, rührt 1/2 h und schleudert ab. Ein Salz der Zusammensetzung $Al_2O(C_2H_3O_2)_4$ entsteht (E. SPÄTH, *Monatsh. Chem.* **33**, 235 [1912]) durch Erhitzen von Aluminiumnitrat $Al(NO_3)_3 + 18 H_2O$ mit Essigsäureanhydrid in weißen Krystallen mit guter Ausbeute. Die CHEM. WERKE FRITZ FRIEDLÄNDER G. M. B. H., Berlin (*E. P.* 8643 [1907]; *F. P.* 379 547 [1907]; *D. P. a.* C 14531 [1906]) erhalten ein unlösliches basisches Aluminiumacetat durch Erhitzen von Tonerde oder Tonerdehydrat mit *konz.* Essigsäure oder mit Essigsäureanhydrid, ein Verfahren, das vorher schon E. STROHBACH (*Ö. P.* 61179 [1903]) angegeben hatte.

Lösungen basischer Aluminiumacetate erhält man durch Zusatz von Soda zur normalen Lösung oder zweckmäßiger direkt durch Umsetzung von Aluminiumsulfat mit Bleizucker bei Gegenwart von Soda, ein Verfahren, das auch bleifreie Flüssigkeiten zu erzielen gestattet. Je basischer diese sind, desto leichter dissoziieren sie beim Erwärmen, u. zw. lösen sich die entstandenen Niederschläge beim Abkühlen nicht wieder auf; doch verändert Verdünnen mit Wasser die Lösung nicht. Anders verhält sich aber die Lösung der basischen Acetate – wie auch des normalen Salzes – bei Gegenwart von Alkalisulfaten. Sie wird schon durch Wasserzusatz gespalten, und auch Erwärmen zersetzt sie viel leichter. Beim Abkühlen lösen sich aber die Niederschläge wieder auf.

In feste, haltbare Form kann man diese Lösungen mittels der bekannten Zerstäubungsverfahren bringen (CHEM. FABRIK GRÜNAU LANDSHOFF & MEYER, Akt.-Ges. und E. FRANKE, Grünau, *D. R. P.* 437 637).

Verwendung. Aluminiumacetatlösungen braucht man in der Färberei und Druckerei als Beize (vgl. G. DURST, *Chem.-Ztg.* **43**, 374 [1919]; s. auch HALLER, *Chem.-Ztg.* **42**, 597 [1918]). Bekannt ist die Verwendung zum Wasserdichtmachen von Geweben. Weitere Verwendung zum Leimen von Papier oder Pappe-Rohstoff im Holländer (ZELLKOLL G. M. B. H., *D. R. P.* 303 828), zum Wasserdichtmachen und Härten von Papier und Kartons (A. LAMBRETTE, Paper Trade Journ. **85**, 57 [1927]), bei der Herstellung von Filterdiaphragmen aus Asbest und Calciumfluorid oder Steatit (J. BILLITER und SIEMENS & HALSKE AKT.-GES., *F. P.* 608 309 [1925]), zur Beschleunigung der Gerbung (BOILLEY, *F. P.* 466 790 [1913]).

In der Färberei finden weiter das sog. Aluminiumsulfoacetat (essigschwefelsaure Tonerde) und Aluminiumnitroacetat (salpeteressigsaure Tonerde, Nitratbeize) Anwendung. Ersteres wird erhalten, wenn man eine zur vollständigen Umsetzung der schwefelsauren Tonerde ungenügende Menge von Bleizucker verwendet. Man kann normale und basische Lösungen darstellen, die das oben gekennzeichnete Verhalten zeigen. Erstere werden beim Drucken, letztere beim Färben von Alizarinrot gebraucht.

Normales Sulfoacetat (10° *Bé*): 6650 *g* Aluminiumsulfat in 6 *l* Wasser, 9450 *g* Bleizucker in 9 *l* Wasser heiß lösen, fällen, Filtrat auf 10° *Bé* einstellen.

Basisches Sulfoacetat (12° *Bé*): 1908 *g* Alaun oder 1336 *g* Aluminiumsulfat in 2 *l* Wasser, 1590 *g* Bleizucker in 1600 *g* Wasser heiß lösen, fällen, nach dem Erkalten 150 *g* Krystallsoda zugeben, nach 24 h Lösung abziehen und auf 12° *Bé* stellen.

Nitratbeize I. 667 *g* Aluminiumsulfat, gelöst in 1000 cm^3 Wasser; dazu 786 *g* Calciumacetat (15° *Bé*) und 886 *g* Calciumnitrat (36° *Bé*); Mischung auf 3200 cm^3 bringen und filtrieren.

Nitratbeize II. 6 Tl. Alaun mit 4 Tl. Bleizucker und 2 Tl. Bleinitrat in üblicher Weise umsetzen.

Die Nitratbeize dissoziiert beim Dämpfen sehr langsam und ist deshalb als Beize für Alizarinrot sehr geeignet.

Über handelsübliche Sorten s. Metallbörse **16**, 1737 [1926].

Eine Lösung von basisch essigsaurer Tonerde ist auch der offizinelle Liquor Aluminii acetici, wohl das verbreitetste Antisepticum und Adstringens, trotzdem seine entwicklungshemmende und bactericide Wirkung gering ist (H. KÜHL, *Ztschr. Hyg. Infekt. Krankh.* 75, 49 [1913]). Bei seiner Gewinnung muß man selbstverständlich die Verwendung von Bleisalzen vermeiden.

Herstellung der offizinellen Lösung. Man löst 300 Tl. krystallisiertes Aluminiumsulfat unter Zusatz von 360 Tl. 30%iger Essigsäure in 800 Tl. Wasser und trägt unter Umrühren eine Anreibung von 130 Tl. Calciumcarbonat mit 200 Tl. Wasser ein. Nach 24^h wird filtriert. Erwärmen muß vermieden werden. Das Aluminiumsulfat darf keine Salze enthalten, weil diese die Haltbarkeit des Produkts beeinträchtigen würden (VULPIUS, *Chem.-Ztg.* **20**, 795 [1896]). Vorschläge zur Verbesserung der Darstellung machen TH. SABALITSCHA und G. REICHEL (*Pharmaz. Ztg.* **70**, 445 [1925]; s. auch H. VALENTIN, *Apoth. Ztg.* **40**. 454 [1925]). Durch Umsetzung von Aluminiumsulfat mit Bariumacetat entsteht ein völlig haltbares Präparat (K. FEIST und M. HOCHSTÄTTER, *Arch. Pharmaz.* **248**, 525 [1910]). Die Lösung enthält 7,5–8% Aluminiumsubacetat, 2,5–3% Tonerde (*D* 1,044–1,046). Sie ist klar oder schwach opalisierend, darf mit Schwefelwasserstoff keine Färbung oder Fällung geben und soll beim Erwärmen mit etwas Kaliumsulfat gelatinieren, beim Abkühlen aber wieder klar werden. Zur Prüfung der Lösung s. E. RUPP, *Apoth. Ztg.* **33**, 72 [1918] u. v. a., über Verfälschungen MAUE, ZIEGLER und RABE, *Pharmaz. Ztg.* **65**, 47, 100, 199, 1250 [1920]. Anwendung zur Behandlung eiternder Wunden, bei Gonorrhöe, als Mundwasser u. s. w.

Die Fabrikation der essigsauren Tonerde (F. CHEMNITIUS, *Chem.-Ztg* **51**, 210 [1927]; s. auch *Chem.-Ztg.* **51**, 284, 353 [1927]) verlangt eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln, um haltbare Produkte zu erzielen. Manchmal tritt nach der Fertigstellung Koagulation ein, die die Ware unbrauchbar macht, manchmal in einigen Wochen eine Trübung, die nach der Filtration immer wieder erscheint, so daß die Lösung den Anforderungen des Arzneibuches nicht mehr entspricht. Diese Vorgänge sind bei der kolloidalen Natur der Lösung leicht verständlich. Man muß bei der Herstellung möglichst alle fällenden Salze fernhalten. Am störendsten wirkt das im technischen Aluminiumsulfat enthaltene Eisen. Bei Verarbeitung von eisenfreiem Sulfat ist aber jede Rentabilität ausgeschlossen. Technisch eisenfreies Sulfat enthält höchstens 0,002% Eisen. Für die verwendete Essigsäure genügt ein Gehalt von 70–80%. Sie darf aber keine bräunliche Färbung zeigen, da diese in der Lösung verbleiben würde. Die Essigsäure muß unter der Kontrolle der Steuerbehörde mit Aluminiumsulfat vergällt werden. Der kohlensaure Kalk besteht aus feingemahlenem Kalkspat mit 96% $CaCO_3$. Die Umsetzungsgleichungen sind folgende:

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O + 3\,CaCO_3 = 2\,Al(OH)_3 + 3\,CaSO_4 + 3\,CO_2 + 15\,H_2O;$$
$$2\,Al(OH)_3 + 4\,CH_3 \cdot CO_2H = 2\,Al(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 + 4\,H_2O.$$

Man gibt die Essigsäure zur Lösung des Aluminiumsulfats und setzt dann den Kalkspat allmählich hinzu, um Überschäumen und Belästigung durch Essigsäuredämpfe zu vermeiden. Man macht immer 2 Ansätze gleichzeitig, so daß man umschichtig arbeiten kann, weil das Schäumen den Zusatz des Kalkspats nur mit Unterbrechungen gestattet. In 2 Bottichen von je 2,5 m^3 Inhalt löst man je 360 *kg* Aluminiumsulfat in je 450 *l* Wasser, gibt je 146 *kg* Essigsäure, bezogen auf 100%ige Säure, hinzu und trägt je 192 *kg* Kalkspat vorsichtig im Laufe von $2-2^1/_2{}^h$ ein, während mit Holzscheiten gerührt wird. Nach 24^h verdünnt man mit je 680 *l* Wasser, läßt 4 Tage unter häufigerem Rühren stehen und dann 2 Tage absitzen. Dann wird die Lauge aus beiden Bottichen in einen 5 m^3 fassenden Bottich abgezogen. Der Schlamm wird auf Tonnutschen abgesaugt und das Filtrat mit der Hauptlösung vereinigt. Die Dichte soll jetzt nicht unter 1,048 liegen. Als wichtigste Operation folgt nun die Reinigung der Lösung. Schwermetalle fällt man mit Bariumsulfid aus, das Eisen speziell mit Kaliumferrocyanid. Man löst 2,5 *kg* Bariumsulfid in 60 *l* Wasser, filtriert, gibt 6 *l* dieser Lösung zur Lauge, läßt 1 Tag stehen und fällt das Eisen mit einer Lösung von 7,3 *kg* Kaliumferrocyanid in 30 *l* Wasser, die man tags zuvor unter Erwärmen hergestellt und filtriert hatte. Das Eisen fällt als flockiges Berlinerblau aus. Den Überschuß des Kaliumferrocyanids muß man als Ferrocyanzink ausfällen. Man löst 7,6 *kg* Zinksulfat in 22 *l* heißem Wasser, läßt erkalten und trägt die Lösung 2^h nach dem Zusatz des Kaliumferrocyanids ein. Nach weiteren 3^h gibt man den Rest der Bariumsulfidlösung hinzu, um alle noch vorhandenen Schwermetalle auszufällen. In 2 Tagen setzt sich nunmehr aller Niederschlag ab. Die Dichte der Lösung ist auf 1,045–1,046 gesunken. Durch seitlich im Bottich in verschiedener Höhe angebrachte Hähne läßt man die Lösung allmählich ab und füllt sie durch einen Spitzbeutel über ausgekochtes Filtrierpapier und etwas Tierkohle in Ballons. Dann nutscht man schließlich den Niederschlag ab und vereinigt das Filtrat mit der abgezogenen Lösung. Alle diese Operationen muß man in kühlen Räumen ausführen. Die Lösung darf nicht zu lange über dem Berlinerblau stehen, weil sie sich dann durch Bildung von Eisenrhodanid röten könnte. Der ganze Arbeitsgang dauert 13 Tage. Ausbeute 4000 *kg*. Monatliche Leistung mit einer Arbeitskraft bei halbtägiger Beschäftigung 8000 *kg*.

Große Mühe hat man sich gegeben, die Haltbarkeit der Lösungen des basischen Aluminiumacetats zu erhöhen. So hindert z. B. ein Zusatz von Weinsäure die Abscheidung von Salzen beim Eindampfen (Alsol). Ferner kamen leicht lösliche, haltbare Doppelsalze mit Kaliumacetat (Alkasal) und Natriumacetat (Acetonal) in den Handel (J. K. J. ATHENSTÄDT, *D. R. P.* 94851). Ein Zusatz von Hexamethylentetramin, zusammen mit Citronensäure, Weinsäure u. s. w., erhöht Haltbarkeit und Löslichkeit des Aluminiumacetats (*Kalle, D. R. P.* 272 516, 277 149). Lenicet wird durch Kochen

von Aluminiumacetatlösung nach Zusatz von Essigsäure erhalten (R. REISS, *D. R. P.* 160348). Es ist ein staubfeines, schwerlösliches Pulver, das in Form von Streupulver, Salben u. s. w. an Stelle des Liquors treten soll. Eston ist unlösliches $^2/_3$-basisches Salz, Subeston $^1/_3$-basisches Salz; Formeston ist angeblich Aluminiumacetoformiat, $Al(HCO_2)(C_2H_3O_2)(OH)+2H_2O$ (A. FRIEDLÄNDER, *D. R. P.* 263865). Alucetol (GEHE & Co. AKT.-GES., Dresden) ist Aluminium acetolacticum, Casil (LECINWERK DR. E. LAVES, *D. R. P.* 351731 [1920]; s. auch *D. R. P.* 348411, 349984, 351732 [1920]) ist Aluminiumsilicoacetat, zur Behandlung von Ekzemen empfohlen (D. H. U. MOHRMANN, *Dtsch. med. Wchschr.* **53**, 660 [1927]).

Ammoniumacetate. Das neutrale Salz, $NH_4(C_2H_3O_2)$, bildet eine farblose, zerfließliche, aus Nadeln bestehende Krystallmasse, die bei 112,5—114° schmilzt und sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Über das System Ammoniumacetat-Essigsäure-Wasser s. SUGDEN, *Journ. chem. Soc. London* **1926**, 960. Sowohl beim Eindampfen der wässerigen Lösung wie beim trockenen Erhitzen spaltet Ammoniumacetat Ammoniak und Essigsäure ab. Bei höherer Temperatur geht das Salz in Acetamid über; mit wasserentziehenden Mitteln (P_2O_5) liefert es Acetonitril.

Zur Darstellung leitet man Ammoniakgas in Eisessig ein oder neutralisiert eine etwa 30%ige Essigsäure mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat. Die Verwendung von letzterem Salz lohnt sich aber nur, wenn man es billig, als Abfallsalz, zur Verfügung hat. Man siebt es entweder auf die Oberfläche der Essigsäure oder trägt es in Stückenform ein, nach jedem Zusatz wartend, bis Lösung eingetreten ist. Eine Ammonacetatlösung erhält man ferner durch Umsetzung von Bleiacetat mit Ammonsulfat. Sie ist stets bleihaltig, weil das Ammonacetat nicht unerhebliche Mengen von Bleisulfat zu lösen vermag. Notfalls kann man das Blei mit Schwefelwasserstoff ausfällen. Alkalische Reaktion muß unbedingt vermieden werden. Das *Vol.-Gew.* der Lösung beträgt bei 16° und einem Gehalt an neutralem Salz von 10% 1,022, von 20% 1,042, von 30% 1,062, von 40% 1,077, von 50% 1,0921. Das käufliche Salz ist ein Gemisch von neutralem und saurem Salz. Es findet in der Färberei Anwendung und zur Holzimprägnierung. Die Lösung wird äußerlich zu Umschlägen bei Quetschungen, Augenentzündungen, als Gurgelwasser, innerlich als Schwitzmittel gebraucht. Über einen Vorschlag zur Verwendung bei der Viehfütterung s. EHRENBERG, *Chem.-Ztg.* **50**, 735 [1926].

Das saure Ammoniumacetat entsteht aus dem neutralen durch Lösen in heißem Eisessig oder durch Destillation. Es geht als schweres, bald erstarrendes Öl über. *Schmelzp.* 66—66,5°. Das Salz krystallisiert in langen, zerfließlichen, in Alkohol ziemlich leicht löslichen Nadeln, die in starkem Vakuum unzersetzt sublimierbar und destillierbar sind.

Bariumacetat. Das neutrale Salz, $Ba(C_2H_3O_2)_2+3H_2O$, bildet große, wasserhelle, mit Bleizucker isomorphe Krystalle, die aus etwa 10° warmen Lösungen anschießen. Bei 24,7° gehen sie in ein Monohydrat über, glatte, zugeschärfte, 4seitige Säulen, die bei 41° ihr Krystallwasser verlieren. Das Monohydrat löst sich in 1,5 Tl. kaltem, 1,1 Tl. kochendem Wasser, in 100 Tl. kaltem und in 67 Tl. kochendem Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol.

Reines Salz erhält man durch Auflösen von 197 Tl. reinem Bariumcarbonat in 400 Tl. 30%iger erwärmter, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Essigsäure, Eindampfen u. s. w. Es dient zum Nachweis bzw. zur Bestimmung von Chromsäure. Technisches Salz wird aus grobgepulvertem Witherit oder aus Bariumsulfid und Holzessig erhalten. Im ersteren Falle braucht man ein gutes Rührwerk, weil der Witherit vermöge seines hohen *spez. Gew.* zum Absetzen neigt. Die Lösung darf nicht sauer reagieren, und beim Eindampfen muß verhindert werden (z. B. durch Arbeiten im Vakuum, Verwendung von mit Dampf geheizten Apparaten), daß das ausgeschiedene Salz anbackt und dadurch überhitzt wird. Man kann das Salz ev. durch Umkrystallisieren unter Zusatz von Knochenkohle reinigen, ferner durch Zusatz von etwas Schwefelsäure, da das ausfallende Bariumsulfat Verunreinigungen mit sich reißt. Die Darstellung von Bariumacetat aus Graukalk, von E. TERLINCK (*Chem.-Ztg.* **52**, 249 [1928]) ausführlich beschrieben, wird wohl kaum ausgeführt.

Es ist vorgeschlagen worden, Bariumacetat zur Fabrikation von Aceton zu verwenden, da es sich bei niedrigerer Temperatur als Calciumacetat zersetzt und einen Rückstand ($BaCO_3$) hinterläßt, der zu Acetat regeneriert werden könnte, während der Destillationsrückstand des Calciumacetats fast wertlos ist. Dieser Vorschlag hat natürlich jetzt weniger als je Aussicht, zur Ausführung zu gelangen (s. Aceton, Bd. **I**, 106). Bariumacetat dient in Kattundruckereien zur Herstellung der „Rotbeize“. Außerdem kann es zur Herstellung von Grünspan Verwendung

finden. Während sich das technisch reine, krystallisierte sowie das entwässerte Bariumacetat fast klar in Wasser löst und eisenfrei ist, enthält das technische Produkt 0,05% *Fe* und 2 bzw. 2,4% Unlösliches.

Saures Bariumacetat, feine weiße Krystallnadeln, hat keine technische Bedeutung.

Bleiacetate. Neutrales Bleiacetat, Bleizucker, Saccharum Saturni, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$, schon den Alchemisten des späten Mittelalters bekannt, krystallisiert in großen, wasserhellen Prismen, die infolge einseitiger Ausbildung oft tafelförmig erscheinen. Der Geschmack ist zuckerartig, später adstringierend, widrig metallisch. Die Krystalle sind häufig oberflächlich unter Bildung von Bleicarbonat verwittert und lösen sich nur in reinem kohlensäure- und kalkfreiem Wasser blank, andernfalls mit deutlicher Opalescenz. *D* 2,496, wasserfrei 3,251. Die Lösung reagiert sauer.

Ihr *Vol.-Gew.* und Gehalt an krystallwasserhaltigem Salz beträgt bei 20° nach F. SALOMON:

Gehalt %	1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
D	1,0062	1,0317	1,0622	1,0932	1,1242	1,1543	1,1844	1,2142	1,2440	1,2735	1,3030

Löslichkeit von Bleiacetat in Wasser (M. L. DUNDON und W. E. HENDERSON, *Journ. Amer. chem. Soc.* **44**, 1196 [1922]):

Temperatur	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
g pro 100 *g* Wasser	19,7	23,7	29,3	35,6	44,3	55,2	69,7	88,9	116,0	153,0	221,0
Prozentgehalt der Lösung	16,5	19,4	22,8	26,4	30,7	35,6	41,1	47,1	53,7	60,7	67,6

Bleizucker löst sich bei 100° in ½ Tl. Wasser und in 15–16 Tl. 80%igem Alkohol bei 19°. In 100 *g* Glycerin (*D* 1,2326 = 86,5%) lösen sich 129,3 *g*, in 100 *g* Glycerin (*D* 1,2645 = 98,5%) lösen sich 143 *g*. Die Verbindung fängt bei etwa 75° an zu schmelzen, geht dann unter Abgabe von etwas Essigsäure in ein staubiges Pulver über, das bei etwa 280° wieder schmilzt, bei höherer Temperatur zu basischem Salz erstarrt und schließlich zu Aceton, Essigsäure, pyrophorischem Blei u. a. m. zerfällt. Kohlensäure fällt aus der verdünnten Bleiacetatlösung Bleicarbonat aus, wenig Ammoniak gibt dreibasisch-essigsaures Salz, viel Ammoniak Bleioxydhydrat. Die Reaktionen mit Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, Chlor, Kaliumjodid, Kaliumchromat u. s. w. sind bekannt. Die Elektrolyse von geschmolzenem Bleizucker gibt neben Äthan reichliche Mengen Methan (J. PETERSEN, *Ztschr. Elektrochem.* **20**, 328 [1914]).

Über das System Bleiacetat-Essigsäure-Wasser s. SANDVED (*Journ. chem. Soc. London* **1927**, 2967).

Zur Darstellung von Bleiacetat löst man entweder Bleiglätte in Essigsäure auf oder behandelt metallisches Blei bei Gegenwart von Luft mit der Säure bzw. ihren Dämpfen. Das erste Verfahren ist im allgemeinen vorzuziehen. Es verläuft rascher und glatter, vermeidet Verluste an Essigsäure und beansprucht weniger Arbeit. Bei richtig gewählten Arbeitsbedingungen kann man ferner das Eindampfen auf ein Minimum herabsetzen (C. BAUER, *Chem.-Ztg.* **29**, 1 [1905]). Um letzteren Zweck zu erreichen, geht man von einer 60–61%igen, technisch reinen Säure aus. Sie soll frei von empyreumatischen Substanzen und homologen Säuren sein. Die Bleiglätte soll 99% *PbO* enthalten. Etwaiger Eisengehalt würde die Ware färben, Anwesenheit von Tonerde das Filtrieren sehr erschweren. Besondere Aufmerksamkeit ist dem zu verwendenden Wasser zu schenken. Es darf keine Schwefel-, Salz- und Kohlensäure oder deren Salze enthalten. Am besten verwendet man destilliertes Wasser oder fettfreies Kondenswasser.

Zur Lösung dient ein etwa 5 m^3 fassender, gut abgedichteter Pitchpinebottich mit starkem dichtschließenden Deckel, welcher 3 Öffnungen hat. Die mittelste trägt die aus säurefestem Metall bestehende Stopfbüchse des hölzernen Rührwerks, die zweite stellt die Verbindung mit einem kupfernen Rückflußkühler her, die dritte schließt sich an einen hölzernen Fülltrichter an, der eine Verteilungswalze birgt. 15 *cm* unter der Oberkante des Bottichs mündet das Füllrohr für die Essigsäure. Die Erwärmung erfolgt durch eine auf dem Boden liegende kupferne Heizschlange. Man pumpt mit einer Membranpumpe 3000 *kg* 60%ige Säure in den Bottich, erwärmt und trägt 3090 *kg* Glätte, je 100 *kg* in etwa 5', ein. Die Temperatur soll 65° nicht übersteigen. In etwa 30^h ist alles eingetragen. Die Lösung reagiert schwach sauer und zeigt 70–72° *Bé* bei 65–60°. Sie wird jetzt auf 2 Klärbassins (à 5 m^3) verteilt, die schon Mutterlauge von 35–37° *Bé* enthalten. Die Mischung zeigt 50–52°. In sie hängen eine Anzahl Weichbleistreifen hinein, deren Zweck es ist, etwa gelöstes Kupfer auszufällen. Man klärt 6^h bei 60–63° und leitet dann die blanke Flüssigkeit – den Bodensatz durch Filterpressen – in die Krystallisiergefäße. Nach 7–10 Tagen, je nach der Jahreszeit, ist die Krystallisation beendet. Man erhält klein krystallisierten Zucker von hoher Reinheit. Er wird nach dem Zentri-

fugieren in Vakuumtrockenschränken bei höchstens 30° getrocknet und sofort verpackt. Alle Teile der Zentrifuge, welche mit dem Produkt in Berührung kommen, müssen aus Kupfer gearbeitet sein. Die Mutterlauge, 35–37° stark, geht in den Betrieb zurück.

Große Krystalle erzielt man aus Lösungen von 70–72° *Bé*. Die Gefäße müssen allseits gut isoliert sein. Die Anfangstemperatur 60° soll in 24h stets um etwa 3° sinken, so daß der Abkühlungsprozeß etwa 14 Tage dauert.

Alle Fabrikationsrückstände werden gesammelt und ausgelaugt. Diese Lauge ist die einzige, die eingedampft werden muß. Der Rückstand beträgt etwa 750 *kg* bei einer Monatsproduktion von etwa 50 000 *kg*. Er ist nach seinem Blei-, Kupfer- und ev. Silbergehalt leicht verkäuflich. Der Verlust an Essigsäure ist minimal. Für 100 *kg* Bleizucker sind theoretisch 59 *kg* Glätte und 52,66 *kg* Essigsäure (60%) erforderlich, während in praxi 60 *kg* Glätte und 55 *kg* Säure verbraucht wurden. Wendet man verdünntere Säure an, so ist Eindampfen nicht zu vermeiden. Dieses erfolgt entweder über freiem Feuer in kupfernen Kesseln, in denen stets Bleiplatten liegen müssen, oder mittels Dampfes in mit dicken Bleiplatten ausgelegten Pfannen aus Holz oder Eisen. Recht vorteilhaft sind aus Blei gegossene Pfannen, in deren Wände Dampfrohre eingegossen sind. Am zweckmäßigsten benutzt man Vakuumapparate.

Jeden Verlust von Essigsäure vermeidet man, wenn man in völlig geschlossenen Apparaten die Dämpfe der Säure über Bleiglätte streichen läßt. Man benutzt hölzerne, mit Blei ausgefütterte Bottiche oder Gefäße aus Ton von 1,5 *m* Höhe und 900–1000 *mm* Durchmesser, von denen mehrere durch Röhren miteinander verbunden sind. Jedes Gefäß trägt vier durch kurze Bleirohre miteinander kommunizierende Böden, die mit Glätte in 50–100 *mm* hoher Schicht beschickt sind. Die Glätte ist mit dem gleichen Volumen reinen groben Sandes gemischt und wird mit Bleiacetatlösung schwach angefeuchtet. Die in einem beliebig großen Kessel entwickelten Säuredämpfe durchstreichen von unten nach oben die einzelnen Schichten, gehen dann in das nächste Gefäß u. s. w. Sie werden völlig absorbiert. Man erhält eine alkalische Bleiacetatlösung, die mit Essig neutralisiert und direkt in die Abdampf- oder Krystallisiergefäße abgelassen wird. Das Verfahren ist am rationellsten, obwohl in der Anlage kompliziert.

Die Herstellung von Bleiacetat aus metallischem Blei ist aus den oben angegebenen Gründen weniger ökonomisch, wird aber dennoch in großem Maßstabe ausgeübt. Da die Auflösung des Metalls mit einer Oxydation verbunden ist, muß für ungehinderten Zutritt von Luft Sorge getragen werden, und demgemäß sind die Verluste durch Verflüchtigung von Essigsäure nicht unbeträchtlich. Das Blei kommt zur Beschleunigung der Reaktion stets in Form von Granalien zur Anwendung. Häufig wird es in primitivster Weise verarbeitet, indem man es in großen niedrigen Holzkästen mit schwacher Essigsäure (3–4° *Bé*, meist Vor- und Nachlauf von der Essigsäuredestillation) übergießt. Die Reaktion setzt bald ein. Unter heftiger Wärmeentwicklung löst sich das Blei. Man läßt die Lösung nach einigen Stunden ab, gießt sie wieder auf die Granalien und fährt in dieser Weise fort, bis man eine neutrale Lösung erhalten hat. Wesentlich vorteilhafter ist es, 10–12 flache Holzkästen terrassenförmig übereinander zu stellen, so daß die Flüssigkeit aus dem einen in den anderen Kasten laufen kann. Man beschickt die Kästen 100 *mm* hoch mit Bleigranalien. Aus dem obersten, der die Essigsäure (3–4° *Bé*) enthält, läßt man so viel Säure in den nächsten Kasten fließen, daß das Metall gerade bedeckt ist. Nach 1h läßt man die Flüssigkeit in den nächsten Kasten ab, während der erste frische Säure erhält u. s. w. Nach 3maliger Wiederholung der ganzen Operation ist die Flüssigkeit zur Krystallisation reif. Die Einrichtung kann in mannigfacher Weise modifiziert werden; vielfach, besonders in russischen Fabriken, sind außerordentlich einfache Apparate in Gebrauch. Die Verarbeitung der Lösung, die nie alkalisch reagieren darf und ev. mit Essigsäure neutralisiert werden muß, bietet keine Besonderheiten.

Über Verbesserungen dieses Verfahrens durch die *D. R. P.* 173 521, 292 960 u. s. w. s. Bd. **II**, 501, unter Bleifarben.

Normen für handelsübliche Ware (Metallbörse **15**, 586, 931, 1321, 1545 und 2162 [1925]):

	Weiß, *D. A. B. V* krystallisiert	Weiß, dreifach raffiniert, krystallisiert	Braun, technisch, in Stücken
1. Aussehen	farblose, durchsichtige bzw. durchscheinende oder undurchsichtige Krystalle		gelbe bis tiefbraune, amorphe oder krystalline Masse
2. Mindestgehalt an in 10 Tl. kaltem, CO_2-freiem, destilliertem Wasser klar löslichen Bestandteilen	99,5%	98,5%	97,0%
3. Mindestgehalt des nach 2. erhaltenen wasserlöslichen Anteils *a)* an *Pb*	54,3%	53,8%	52,9%
b) an Essigsäure	31,5%	31,2%	30,7%
4. Höchstgehalt an *Cu* und *Fe*	0	0,03%	0,6%
5. Höchstgehalt an in 10 Tl. kaltem, CO_2-freiem destillierten Wasser unlöslichen Bestandteilen	0,5%	1,5%	3%

Die SOC. CAMUS DUCHEMIN & CIE. und G. CRIQUEBOEUF (*D. R. P.* 388 927 [1918]; *Ö. P.* 94300 [1918]; *F. P.* 521 766 [1916]) wollen rohen Essigsäuremethylester, wie er bei der Veresterung von Holzessig entsteht, also mit Gehalt an Methylalkohol und Aceton, auf Bleioxyd einwirken lassen. KLAR (*F. P.* 632 866 [1927]) schlägt vor, krystallisiertes weißes Bleiacetat aus Holzessig (mit etwa 7% Essigsäure) durch Verrühren mit Bleispänen unter Einblasen von Luft oder in einer mit Bleispänen gefüllten Kolonne, herzustellen, in der dem herabrieselnden Holzessig Luft entgegengeführt wird. Die erhaltene Lösung mit 20% Bleiacetat wird mit etwa 2% hochaktiver Kohle behandelt, wodurch färbende Bestandteile und unerwünschte Nebenprodukte entfernt werden. Nach dem Filtrieren und Eindampfen auf 50–60% wird die Lösung nochmals mit Aktivkohle gereinigt, filtriert und das Bleiacetat durch Abkühlen auskrystallisiert und abgeschleudert. MORRIS (*E. P.* 122 953 [1918]) will aus Natriumacetatlaugen, die bei der Chromgelbfabrikation anfallen, mit Schwefelsäure die Essigsäure freimachen, sie mit Benzol extrahieren und dann mit basischem Bleiacetat behandeln, um neutrales Acetat zu erhalten.

Bleizucker wird in großem Maßstabe zur Herstellung von Chromgelb, Bleiweiß und anderen Bleipräparaten angewendet. In der Färberei dient er zur Gewinnung verschiedener essigsaurer Beizen und findet im Indigoreserveartikel Verwendung (s. Druckerei). In der Medizin wird Bleizucker selten als Adstringens, Coagulans und Hämostaticum gebraucht, äußerlich als entzündungswidriges, austrocknendes Mittel.

Man empfiehlt ihn zum Beschweren von Seide (A. PEPPER, *A. P.* 1 565 390 [1925]), zur Herstellung wasserdichter Appreturen, von Klebstoffen, als Ausflockungsmittel beim Reinigen von Mercerisierlaugen u. s. w.

Basische Bleiacetate entstehen durch Auflösen von Bleioxyd in Bleizuckerlösung. Und zwar kann das neutrale Salz $^1/_2$, 1 und 2 *Mol. PbO* aufnehmen (LÖWE, *Journ. prakt. Chem.* **98**, 391 [1866]; L. PLÖCHL, *B.* **13**, 1647 [1880]; G. F. MERSON, *Chem. Ztrlbl.* **1909**, I, 670). Über die Konstitution der Salze s. R. WEINLAND und R. STROH, *B.* **55**, 2706 [1922]. Die entstehenden Salze können in schönen Krystallen erhalten werden, finden aber als solche keine technische Anwendung. Wichtig ist aber ihre Lösung, Bleiessig, Acetum saturninum, eine klare farblose Flüssigkeit von alkalischer Reaktion, *D* 1,235–1,240, klar mischbar mit kohlensäurefreiem destillierten Wasser sowie mit Weingeist.

Bleiessig gibt mit zahlreichen Verbindungen, Eiweiß, Gummi arabicum, Pflanzenextrakten u. s. w., Niederschläge. Seine Darstellung wird in Bleiweißfabriken vorgenommen, da er hauptsächlich zur Fabrikation von Bleiweiß dient, u zw. wird entweder Bleiglätte in Essigsäure oder besser in Bleizuckerlösung bei einer Temperatur von 50–60° gelöst, oder man geht vom metallischen Blei aus, das man in Essigsäure, wie oben beschrieben, löst. Die Konzentration der Lösung wird mit dem Aräometer verfolgt. Sobald die Grädigkeit nicht mehr zunimmt, ist die Lösung gesättigt und der Prozeß beendet (s. Bleifarben).

Außer zur Bleiweißfabrikation dient Bleiessig auch zur Darstellung von Chromorange und Chromrot.

Ein zur Herstellung dieser Farben brauchbares Produkt stellt man, wie folgt, her (G. BOGNER, *Farbe und Lack* **1924**, 40). In eine Pfanne bringt man 76 *kg* 30%ige Essigsäure, erhitzt auf etwa 90° und reguliert den Dampfzutritt derart, daß die Temperatur möglichst über 70° bleibt. 120 *kg* Bleiglätte reibt man auf einer Naßmühle zu einem unfühlbaren Brei an und gibt ihn durch ein Sieb in die Essigsäure unter reichlichem Wasserzusatz. Die Operation soll möglichst schnell ausgeführt werden. Durch Bearbeiten mit einer Bürste oder einem Pinsel beschleunigt man den Durchgang des Glättebreies durch das Sieb. Wichtig ist ferner kräftiges Rühren, damit die Glätte sich nicht absetzen kann. Allmählich wird der gelbrote Brei immer dicker und nimmt reinweiße Farbe an. Ev. muß man mit heißem Wasser weiter verdünnen, aber sich vor einem Zuviel hüten, weil dann die Reaktion unfehlbar zum Stillstand kommen würde. Unverändert gebliebene Glätte würde die Farbe des Chromgelbs schädigen. Sobald die Masse nicht mehr dicker wird, bedeckt man die Pfanne und läßt die Mischung 12h stehen. Es resultiert eine weiße, käsige Masse, die sich in viel Wasser fast völlig löst. Sie wird zur Verarbeitung auf Chromgelb nur mit Wasser verdünnt und geschlämmt.

Der offizinelle Bleiessig wird durch Erhitzen von Bleiglätte mit Bleiacetat und Wasser in genau vorgeschriebener Weise gewonnen. Man verschmilzt 3 Tl. Bleizucker mit 1 Tl. Bleioxyd bei 50–60°, löst die Masse in 10 Tl. Wasser und filtriert. Bleiessig dient, mit viel Wasser verdünnt, zu Waschungen und Umschlägen bei Verbrennungen, Quetschungen, als Augenwasser. GOULARDS Wasser ist eine Mischung von 2 Tl. Bleiessig, 90 Tl. Wasser und 8 Tl. verdünntem Weingeist.

Über die schnelle Bewertung von basischem Bleiacetat im Betrieb s. KETTLE (Chemist-Analyst **17**, Nr. 2, 7 [1928]).

Bleitetraacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_4$, leitet sich vom 4wertigen Blei ab. Monokline Nadeln vom *Schmelzp.* 175°, $D_4^{16,9}$ 2,228, dargestellt durch Auflösen von Bleisuperoxyd in heißem Eisessig (A. HUTCHINSON und W. POLLARD, *Journ. chem. Soc. London* **63**, 1136 [1893]; **69**, 212 [1896]; A. COLSON, *Compt. rend. Acad. Sciences* **136**, 675, 891, 1664 [1903]).

Cadmiumacetat, $Cd(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$, bildet große monokline Krystalle, an feuchter Luft zerfließend. *D* 2,009, wasserfrei 2,341. Die Krystallisation des Salzes bietet häufig große Schwierigkeiten. Es findet in der Analyse Verwendung. Ein wasserfreies Salz gewinnt man leicht durch Erhitzen von Cadmiumnitrat,

$$Cd(NO_3)_2 + 4\,H_2O,$$

mit Essigsäureanhydrid. *Schmelzp.* 254—256° (E. SPÄTH, *Monatsh. Chem.* **33**, 235 [1912]).

Calciumacetat, $Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2\,H_2O$, krystallisiert in Nadeln von herbbitter salzigem Geschmack, leicht löslich in Wasser. Die Lösung wird durch Alkohol erst gallertartig, dann krystallinisch gefällt. Die Löslichkeit sinkt mit dem Steigen der Temperatur bis zu einem Minimum, um dann wieder zuzunehmen (J. S. LUMSDEN, *Journ. chem. Soc. London* **81**, 355 [1902]). Zur Darstellung des reinen Salzes löst man in Wasser angerührtes gefälltes Calciumcarbonat durch Zusatz von Essigsäure, dampft die Lösung bis zum *spez. Gew.* 1,16 (21° *Bé*, heiß) ein und bringt sie zur Krystallisation. Die Lösung vermag viel Bleisulfat aufzunehmen. Trockene Destillation des Salzes liefert Aceton und Calciumcarbonat. Diese Zersetzung beginnt schon, bevor noch die letzten Reste von Krystallwasser ausgetrieben sind. Die Verbindung gibt ein Doppelsalz mit Calciumchlorid, ein saures Salz u. s. w.

Rohes Calciumacetat, Rotsalz, Graukalk, Grausalz ist das Ausgangsmaterial für Essigsäure und Aceton (Bd. I, 105).

Chromacetate. Chromoacetat, $Cr(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$, fällt aus einer mit Natriumacetat versetzten Lösung von Chromchlorür bei völligem Luftabschluß in roten glänzenden Krystallen oder als krystallinisches Pulver aus; in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich. Es absorbiert höchst energisch Sauerstoff und findet deshalb in der Analyse Verwendung. Es kommt, mit Wasser überschichtet, in den Handel.

Chromiacetat, $Cr(C_2H_3O_2)_3 + 5\,H_2O$, erhält man in Lösung, wenn man frischgefälltes Chromhydroxyd mit der berechneten Menge Essigsäure verreibt oder wenn man eine violette Chromisulfatlösung mit Bariumacetat umsetzt.

Das Chromhydroxyd gewinnt man durch Fällung von 54 *kg* Chromalaun, gelöst in 200 *l* Wasser, mit 18 *kg* SOLVAY-Soda, gelöst in 100 *l* Wasser. Es resultieren 100 *kg* Teig, den man mit 35 *l* 40%iger Essigsäure in Lösung bringt. Sie ist 20° *Bé* stark, entsprechend 25 *kg* trockenem Salz.

Die Verbindung kann als graulila Krystallpulver erhalten werden. Für Druckereizwecke stellt man passende Lösungen durch Reduktion von Bichromat mit Traubenzucker in essigsaurer Lösung her. Man kocht z. B. 48 *kg* Natriumbichromat, gelöst in 100 *l* Wasser, mit 72 *kg* 40%iger Essigsäure und 27 *kg* Glucose, bis die Reduktion beendet ist. Die Ausbeute beträgt 270 *kg*.

Die gelbgrüne Lösung schlägt im Laufe einiger Stunden in Violett um und enthält dann die komplexe Chromodiessigsäure, $[Cr(OH)_2(C_2H_3O_2)](C_2H_4O_2)_2$, in der nur noch 2 Essigsäurereste durch Titrierung nachweisbar sind und das Chromhydroxyd nicht mehr durch Natronlauge fällbar ist. Nach 10tägigem Stehen enthält die Lösung, die ihren Farbton nicht mehr gewechselt hat, violette Chromomonoessigsäure $[Cr(OH)(C_2H_3O_2)_2](C_2H_4O_2)$ mit nur einem ionisierbaren Essigsäurerest. Sie bildet dünne, glänzende, violette Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser. In einer letzten Umwandlungsphase bildet sich schließlich grüne Chromoessigsäure, $[Cr_2O(C_2H_3O_2)_4](C_2H_4O_2)_2$, langsam in der Kälte, sehr schnell beim Kochen der mit Essigsäure versetzten Flüssigkeit (A. RECOURA, *Compt. rend. Acad. Sciences* **129**, 158, 208, 288 [1899]). Durch diese Untersuchungen erklären sich die lange bekannten Beobachtungen (B. REINITZER, *Monatsh. Chem.* **3**, 252 [1882]), daß man beim Verdunsten einer Chromacetatlösung in der Kälte eine violettschwarze, glasglänzende, amorphe, mit violetter Farbe lösliche Masse erhält, in der Hitze aber eine smaragdgrüne, amorphe Substanz.

In den Handel kommen grüne Acetatlösungen und violette Lösungen des basischen Acetats, $Cr(C_2H_3O_2)_2OH$ (H. SCHIFF, *A.* **124**, 168 [1868]), letztere durch Zusatz von Soda zum gewöhnlichen Acetat erhalten. Nur die sehr basischen Acetate werden beim Erwärmen dissoziiert. Die Chromacetate bilden die wichtigste Chrombeize für Druckereizwecke. Über die Herstellung s. Druckerei.

Halbbasisches Chromacetat, $Cr_2(OH)_3(C_2H_3O_2)_3$, stellt E. DE HAËN, *D. R. P.* 190451, her. Man bringt die basische Chromsulfatlauge des Handels durch Zusatz von Soda und Natriumsulfat auf 45° *Bé* und 15,5% Cr_2O_3, das an 12% SO_3 gebunden ist, und versetzt 100 Tl. der Lösung mit 42 Tl. geschmolzenem, krystallisiertem Natriumacetat. Das Salz fällt als dicke teerige, zu koksartigen Klumpen erstarrende Masse aus. Über grüne und violette komplexe Chromiacetate s. auch R. F. WEINLAND und E. BÜTTNER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **75**, 293–370 [1912].

Eisenacetate. Eisenoxydulacetat, $Fe(C_2H_3O_2)_2 + 4\,H_2O$, durch Auflösen von Eisen oder Schwefeleisen in Essigsäure erhalten, bildet monokline Krystalle oder grünlichweiße, seideglänzende Nadeln, sehr leicht löslich.

Eine Lösung des Salzes, 20° *Bé* stark, wird durch Umsetzung von 680 Tl. Eisenvitriol mit 360 Tl. Bleiacetat erhalten und dient in der Färberei zur Herstellung von Chamoistönen. Gewöhnlich wird der Bleizucker aus Sparsamkeitsrücksichten durch Calciumacetat ersetzt. In der Medizin findet eine mit Essigsäure und Alkohol versetzte Lösung von Ferroacetat als RADEMACHERs Eisenacetattinktur bei Lungenentzündung hier und da Verwendung.

Viel wichtiger ist das holzessigsaure Eisen (Eisenbrühe, Schwarzbrühe). Zu seiner Darstellung erwärmt man Alteisen (Bohr- und Drehspäne, Nagel- oder Drahtstiftabfall) mit Holzessig, bis die Lauge etwa 13–15° *Bé* stark ist, auf etwa 70–80°. Mit der Zeit lagert sich auf der Eisenfüllung Teer ab. Sie muß dann durch Ausglühen wieder gereinigt werden. Die Flüssigkeit, die auch 20 und 30° *Bé* stark in den Handel kommt, findet als Beize für den Eisenfärbeartikel und für Dampfalizarinviolett ausgedehnte Anwendung. Ein besseres Produkt kann man durch Umsetzung von Eisenvitriol mit Calciumacetat darstellen. Das technische Produkt soll etwa 90% Eisenacetat enthalten und frei von Schwefelsäure sein.

Normales Ferriacetat, $Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2\,H_2O$, scheidet sich bei starkem Abkühlen einer Lösung in dunkelroten Blättchen ab, die an der Luft zu gelbem Pulver zerfallen. Eine Lösung erhält man durch Eintragen von frisch gefälltem, sehr sorgfältig ausgewaschenem Eisenhydroxyd in verdünnte Essigsäure. Sie ist dunkelbraunrot, in dünner Schicht durchsichtig, von süßlich styptischem Geschmack, mit Weingeist mischbar. Beim Eindunsten hinterläßt sie eine schwarze spröde Masse. Sie soll keine H_2SO_4 enthalten. Über wasserfreies Ferriacetat, erhalten aus Ferrinitrat mit Essigsäureanhydrid, s. E. SPÄTH, *Monatsh. Chem.* **33**, 235 [1912].

Die Lösung des reinen Acetats scheidet beim Kochen kein basisches Salz ab. Verunreinigungen, so etwas Schwefelsäure, freies Alkali und viele Salze, vermindern die Haltbarkeit außerordentlich. Deshalb scheidet eine verdünnte Mischung eines Eisenoxydsalzes mit Alkaliacetat beim Kochen alles Eisen quantitativ ab, ein Verhalten, das bekanntlich die Trennung des Eisens von Mangan, Zink, Kobalt und Nickel ermöglicht. Über die Zersetzung von Ferriacetat s. ferner W. HERZ, *Ztschr. analyt. Chem.* **20**, 16 [1899], über das System Ferrihydrogel - Essigsäure s. A. KRAUSE, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **169**, 273 [1928], über krystallisierte, komplizierter zusammengesetzte Ferriacetate s. R. F. WEINLAND und E. GUSSMANN, *B.* **42**, 3881 [1909]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **66**, 157 [1919]; **67**, 250 [1910].

Eine mit Spiritus und Holzgeist versetzte Eisenacetatlösung soll therapeutisch verwendet werden (KLAPROTHs Eisentinktur).

Ein basisches Ferriacetat, $Fe_2(OH)_3(C_2H_3O_2)_3$, erhält man nach *D. R. P.* 190461 (DE HAEN); man erwärmt 27,7 *kg* schwefelsaure Eisenoxydlösung (*D* 1,43) mit 10 *kg* krystallisiertem Natriumsulfat, gibt erst 72 *kg* krystallisiertes Natriumcarbonat und dann eine aus 13,6 *kg* Natriumacetat und 2,7 *kg* Wasser bereitete, etwa 50–60° warme Lösung hinzu. Das als dunkelrote, dicke Flüssigkeit ausgeschiedene Salz erstarrt beim Erkalten zu einer ziegelroten Masse.

Kaliumacetate. Das neutrale Salz, $KC_2H_3O_2$, krystallisiert schwierig in wasserhellen Säulen; meist wird es als weiße, lockere, sehr zerfließliche Masse erhalten (Terra foliata tartari). *Schmelzp.* 292°. Er löst sich bei 2° in 0,531 Tl. Wasser, bei 62° in 9,203 Tl., ferner in 1,5 Tl. Weingeist von 90%, in 3 Tl. kaltem und 2 Tl. heißem absoluten Alkohol. Kann unter bestimmten Bedingungen von Permanganat zu Kaliumoxalat oxydiert werden. Darstellung des reinen Salzes aus Essigsäure mit Kaliumcarbonat oder -bicarbonat in üblicher Weise. Man braucht auf 400 Tl. 30%iger Essigsäure etwa 138 Tl. reines Kaliumcarbonat oder 200 Tl. Kaliumbicarbonat. Die Lösung wird bei schwachsauer gehaltener Reaktion zur Staubtrockne verdampft.

Aus gereinigtem Holzessig stellt man im großen das technische Salz her. Man gibt zum Holzessig Pottasche bis zur neutralen Reaktion und entfernt gleichzeitig die sich auf der Oberfläche abscheidenden teerartigen Stoffe mit einem Schaumlöffel. Nach dem Klären verdampft man die Lösung in eisernen Pfannen, von Zeit zu Zeit die wieder ausfallenden Schmieren beseitigend. Nach dem Trocknen schmilzt man die Salzmasse, bis alles Wasser verdampft und ein gleichmäßig fließendes Produkt — das wasserfreie Salz — entstanden ist. Hierbei verkohlen viele Unreinlichkeiten, so daß bei erneutem Lösen und Eindampfen der filtrierten Lösung ein leidlich reines Produkt resultiert. Natürlich kann man das Salz auch durch Umsetzung von Bleiacetat mit Kaliumcarbonat oder -sulfat gewinnen. Doch enthält die Lösung dann stets etwas Bleisalz, das man ev. vor dem Eindampfen durch Schwefelwasserstoff u. s. w. entfernen muß.

Kaliumacetat findet zum Aussalzen von Schmierseifen Verwendung. Man erhält so eine glycerinfreie Kalikernseife, die sehr haltbar ist und sich namentlich zur Seidenentbastung eignet (TH. LEGRADI, Ztschr. Dtsch. Öl- und Fettind. **41**, 809 [1921]). Kaliumacetat ist als Vulkanisationsbeschleuniger vorgeschlagen worden (SOC. ITALIANA PIRELLI, Mailand, *E. P.* 266732 [1927]; G. BRUNI und T. G. LEVI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **9**, 161 [1927]). Verwendung zur Herstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat und Phenol: E. MEYER und W. CLAASEN, *D. R. P.* 418057 [1924]. Altbekannt ist die Verwendung zur Herstellung von Kakodylpräparaten. Verwendung zum Stabilisieren von Celluloseestern: LUSTRON CO., Inc., Boston, *A. P.* 1607474 [1921]; bei der Erzeugung von Entfärbungskohle: MINERALCHEMISCHE GESELLSCHAFT M. B. H., Leipzig, *D. R. P.* 405377, als Elektrolyt für galvanische Elemente: A. HEIL, *D. R. P.* 211073 [1908]. Kaliumacetat ist ein brauchbares Diureticum (R. PFEIFFER, W. Klin. Wochschr. **32**, 418 [1919]) und wird auch zur Bekämpfung von Gicht und Steinbeschwerden medizinisch verwendet.

Das einfachsaure Salz, $KC_2H_3O_2 + C_2H_4O_2$, krystallisiert aus der essigsauren Lösung des normalen Acetats in Prismen vom *Schmelzp.* 148°. Bei etwa 200° zerfällt es in normales Salz und Eisessig (MELSENS, *A.* **52**, 274 [1844]), ein Verhalten, das zur Herstellung des letzteren herangezogen werden kann (vgl. Bd. IV, 659).

Das zweifachsaure Salz, $KC_2H_3O_2 + 2\,C_2H_4O_2$, bildet zerfließliche Blättchen vom *Schmelzp.* 112°. *D* 1,47.

Kobaltoxydulacetat, Kobaltoacetat, $Co(C_2H_3O_2)_2 + 4\,H_2O$, bildet kleine, violette, monokline Krystalle, $D^{15,7}$ 1,7031. Das Salz wird aus Kobaltoxydul oder -carbonat in üblicher Weise dargestellt. Die *I. G.* (*D. R. P.* 466517 [1925]; *E. P.* 262075 [1926]; *A. P.* 1637281 [1926]) geht von frisch gefälltem Kobaltihydroxyd aus und erhitzt dieses mit der berechneten Menge Kobaltpulver und etwas mehr als der theoretischen Menge Essigsäure im Autoklaven, der eine säurefeste Auskleidung besitzen muß, unter 2,5—3,25 *Atm.* Druck unter Rühren auf 120°. Die erhaltene Lösung wird filtriert und eingedampft. Verwendung als Sikkativ für Leinöl (s. darüber W. L. EVANS, T. E. MARLING und ST. L. LOWER, *Ind. engin. Chem.* **18**, 1229 [1926]), zur Herstellung sympathetischer Tinte und wetteranzeigender Bilder. — Normungsvorschlag für das Handelsprodukt: Metallbörse **18**, 1078 [1028].

Kupferacetate. Das wasserfreie Salz, $Cu(C_2H_3O_2)_2$, entsteht in blauen Krystallen aus Kupfernitrat und Essigsäureanhydrid (E. SPÄTH, *Monatsh. Chem.* **33**, 235 [1912]). Es ist leicht löslich in Eisessig und Pyridin. Grünspan, neutrales Kupferacetat, krystallisierter oder destillierter Grünspan, $Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$, krystallisiert in blaugrünen, durchscheinenden, monoklinen Säulen von metallischem, ekelerregendem Geschmack, die an der Luft oberflächlich verwittern und bei 100° wasserfrei und weiß werden, löslich in 13,4 Tl. kaltem und 5 Tl. kochendem Wasser, ferner in 15 Tl. Alkohol (F. FÖRSTER, *B.* **25**, 3419 [1892]). *D* 1,882, wasserfrei 1,914. Das bei 130° getrocknete Salz liefert beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 240° 100%ige Essigsäure, metallisches Kupfer hinterlassend (E. ERDMANN, *D. R. P.* 217846 [1908]). Über das System Kupferacetat-Essigsäure-Wasser s. LANDVED (*Journ. chem. Soc. London* **1927**, 2967). Die Handelsform bilden „Trauben" (Grapes), die aus prachtvoll dunkelgrün gefärbten, undurchsichtigen Säulen bestehen. Die Darstellung ist sehr verschieden.

In einzelnen Fabriken behandelt man basischen Grünspan (s. u.) mit etwa dem gleichen Gewicht 32%iger Essigsäure und dampft die filtrierte Lösung in kupfernen Apparaten ein, bis sie eine Stärke von 20° *Bé* zeigt. Dann kommt sie in große Kästen aus Eichenholz, in welche quirlartige Holzstäbe hineinhängen, an denen die Trauben ankrystallisieren.

Ein anderes Verfahren beruht auf der Umsetzung von Kupfersulfat, welches völlig eisenfrei sein muß, mit Calciumacetat. Die Umsetzung wird mit kochend heißen Flüssigkeiten vorgenommen, weil der entstehende Gips in der Wärme schwerer löslich ist als in der Kälte. Immerhin bleibt noch eine ansehnliche Menge von ihm gelöst und scheidet sich erst im Laufe der Verdampfung teils als lockerer Niederschlag, teils als harte Kruste ab.

In russischen Fabriken, die eine sehr beträchtliche Menge krystallisierten Grünspans erzeugen, stellt man durch Fällung von Kupfervitriollösung mit Soda basisches Kupfercarbonat her. Hierbei soll ein Überschuß von Soda vermieden werden. Das Auswaschen der Fällung hat mit großer Sorgfalt zu geschehen. Sie wird dann auf Filterpressen zu einer Paste von 30–40% Wassergehalt abgepreßt und in geräumigen Kästen mit Essigsäure (5° *Bé*) in Lösung gebracht, die, ursprünglich etwa 7,5–8° *Bé* stark, auf 20° *Bé* eingedampft wird. Auf 150 *kg* Vitriol verbraucht man etwa 150 *kg* Soda und 94 *kg* obiger Essigsäure. Das Filtrat vom Kupferniederschlag wird auf Glaubersalz verarbeitet.

In anderen Fabriken fabriziert man den Grünspan auch durch Auflösen von Kupferdrehspänen in Essigsäure. Man stellt bis 60 hölzerne Lösekästen in einem Raum auf, der eine stets gleichmäßige Temperatur von 28–30° zeigt, und beschickt sie mit Drehspänen und einer beliebigen Menge Essigsäure von 4° *Bé*. Sie wird langsam mit hölzernen oder kupfernen Schöpfkellen über die Späne gegossen, so daß diese recht gleichmäßig benetzt werden. Die Lösung fließt durch Öffnungen der Kästen in tieferstehende Gefäße ab, wird erneut aufgegossen u. s. w., bis sie im Laufe von 5–6 Tagen 8° *Bé* stark geworden ist und nun eingedampft werden kann. Stets ist beim Eindampfen starkes Kochen zu vermeiden. Da sich beim Konzentrieren Essigsäure verflüchtigt, so muß eine gewisse Menge vor der Krystallisation der Lösung zugefügt werden.

Elektrochemische Darstellung s. W. PAWLOW und B. BRUNS, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 2720; vgl. MOREL, *F. P.* 452 771 [1912] und JOLY & LAFOND, *F. P.* 525 388 [1920]; *A. P.* 1 376 581 [1920].

Neutraler Grünspan diente früher zur Herstellung von Schweinfurtergrün. Er wird in der Färberei und im Zeugdruck (Indigoreserveartikel) verwendet, in der Medizin als mildes Ätzmittel in Einstreupulvern, Salben, Augensalben u. s. w.

Blauer, französischer Grünspan ist einfachbasisches Salz der Formel $Cu(C_2H_3O)\cdot OH + 2\frac{1}{2} H_2O$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2\cdot Cu(OH)_2\cdot 5\,H_2O$. Es bildet kleine blaue, seideglänzende Krystalle, Schuppen und Nadeln, die sich beim Waschen mit Wasser völlig zu neutralen, ½-basischen und stärker basischen Salzen zersetzen. Im Handel ist dieser Grünspan in Kugeln, Broten und zylindrischen Packen, die sehr zähe und fest sind und sich nur schwer zerkleinern lassen. Im Bruch ist er erdig und blätterig, oft mit kleinen glänzenden Krystallblättchen durchzogen, in dieser Form besonders geschätzt und vorwiegend noch in Rußland ein bedeutender Handelsartikel.

Die Herstellung war in Frankreich lange Zeit eine Art Hausindustrie und hat dann allmählich weitere Verbreitung gefunden. Sie wird noch jetzt vielerorts recht primitiv betrieben. Das französische Produkt gilt auch heute noch als das beste. Mit Hilfe des Essigs, der durch Gärung frischer Weintrester entsteht, führt man das Kupfer in Grünspan über. Die Trester werden in großen, offenen Fässern oder in besonderen, mit Tonfliesen belegten Räumen aufgeschichtet, festgestampft und dann sich selbst überlassen. In einigen Wochen setzt die Gärung ein. Die Masse wird dann in dünner Schicht ausgebreitet, mit Kupferblechen bedeckt, diese wieder mit einer Tresterschicht u. s. w., bis die Lagerung etwa 80 *cm* bis 1 *m* hoch ist. Nach einigen Tagen beginnt die Grünspanbildung; beendet ist sie je nach der im Raum herrschenden Temperatur in etwa 3–5 Wochen. Dann werden die Platten herausgeholt und, angefeuchtet, etwa 3 Wochen in einen mäßig warmen und feucht gehaltenen Raum gestellt. Die harte Grünspankruste quillt hier auf, wird weich und läßt sich nun leicht mit kupfernen Schabern abkratzen. Der Grünspan wird mit Wasser zu einer homogenen Masse verknetet, in Leder- oder Papierbeutel von zylindrischer Form gepreßt und getrocknet. Die Kupferbleche werden von neuem verwendet. Häufig wird das Verfahren vereinfacht, indem man spiralig gebogene Bleche in irdenen Gefäßen mit der Trestermasse allseitig umgibt. In manchen französischen Fabriken ersetzt man die Bleche durch grobe Kupferdrehspäne, mischt sie innig mit der bereits Essig bildenden Trestermasse und läßt die Masse in großen glasierten Tongefäßen in kühlen Räumen stehen. Es tritt bald starke Erwärmung ein, und die Einwirkung verläuft sehr schnell. Sie ist beendet, wenn der Essiggeruch sehr schwach geworden, die Erhitzung nachgelassen hat und die Trester sich fast trocken anfühlen. Jetzt trocknet man das Gemisch an der Luft, trennt den Grünspan auf Schüttelmaschinen von den Trestern und mahlt ihn auf Quetschmühlen.

Grüner, schwedischer (deutscher, englischer) Grünspan ist ein Gemisch von viel ½-basischem Acetat, $2\,Cu(C_2H_3O_2)_2 + Cu(OH)_2 + 5\,H_2O$, und wenig 2fach basischem Salz, $Cu(C_2H_3O_2)_2 + Cu(OH)_2 + H_2O$. Ersteres Salz entsteht rein, wenn man blauen Grünspan mit kaltem Wasser behandelt und die Lösung verdunstet oder wenn man eine heiße Lösung des Neutralsalzes so lange mit Ammoniak versetzt, wie sich der entstehende Niederschlag noch löst. Bläuliche

Schuppen oder Pulver. Das zweite Salz bleibt beim Auswaschen des blauen Grünspans unlöslich zurück. Es ist je nach seinem Wassergehalt blau oder grün gefärbt.

Das Gemisch wird fabrikmäßig durch Einwirkung von Essigsäure auf Kupferplatten dargestellt. Diese, etwa 3 *mm* dick, werden mit einer essigsauren Lösung von Grünspan bestrichen und mit Flanelllappen geschichtet, die mit Essigsäure befeuchtet sind. Nach je 3 Tagen werden die Türme auseinandergenommen und nach erneuter Tränkung der Lappen wieder aufgebaut. Nach 2–3 Wochen bedecken sich die Bleche mit kleinen Krystallen. Von jetzt ab werden die Schichten nur alle 6 Tage abgetragen; es wird schwächere Essigsäure verwendet und eine Berührung der Platten mit den feuchten Stoffstücken durch zwischengelegte Holzstäbchen verhindert; ferner werden die Kupferplatten mit warmem Wasser vor dem Aufschichten angefeuchtet. Der umständliche Prozeß nimmt bei einer Temperatur von 15° etwa 7–8 Wochen in Anspruch. Dann wird der Grünspan abgeschabt.

Die basischen Grünspansorten finden zu galvanischen Bädern und Metallbeizen, ferner als Ölfarbe Verwendung. Diese ist nicht viel wert und wird bald mißfarbig. Die Deckkraft ist sehr gering. Licht und Luft zersetzen die Farbe. Mit Grünspan angestrichene Gegenstände, Dächer, anfangs bläulich, werden bald meergrün, schließlich gelblichbraun bis schwarz. Gegen Schwefelwasserstoff ist Grünspan natürlich außerordentlich empfindlich. Seine Giftigkeit ist sehr groß.

Zu pharmazeutischen Zwecken wird die grüne Sorte bevorzugt. Sie dient als ätzendes Streupulver bei wuchernden Geschwüren, in der Tierheilkunde als Beizmittel bei Klauenseuche und wildem Fleisch. Große Mengen von Grünspan dienen zur Schädlingsbekämpfung (vgl. DUBOSC, Rev. Prod. chim. **26**, 681 [1923]). Man kann die fungicide Wirkung durch Zusatz von Gerbextrakten erhöhen (A. W. BEER, *F. P.* 550 438 [1923]). Man empfiehlt Grünspan zur Vernichtung von Weizensteinbrandsporen (J. BODNÁR, J. VILLÁNYI und A. FERÉNYI, *Ztschr. physiol. Chem.* **163**, 73 [1927]). Auch Kupferammoniumacetat wird zur Herstellung von Saatgutbeizen gebraucht (*Scheideanstalt, D. R. P.* 432 195 [1920]).

Normen für die handelsüblichen Produkte („Genormte Chemikalien", herausgegeben von der Chemisch-metallurgischen Zeitschrift „Die Metallbörse", Berlin 1928):

Neutraler Grünspan: *a)* Löslichkeit: in 5 Tl. kochendem Wasser mindestens 99%; *b)* Kupfergehalt in der Lösung nach *a)* mindestens 31,5%; *c)* Essigsäuregehalt in der Lösung nach *a)* (als Anhydrid berechnet) mindestens 50,5%.

Blauer Grünspan: *a)* Löslichkeit in Essigsäure mindestens 99,0%; *b)* Kupfergehalt in der Lösung nach *a)* mindestens 36%; *c)* Essigsäuregehalt in der Lösung nach *a)* (als Anhydrid berechnet) mindestens 29,0%.

Grüner Grünspan: *a)* Löslichkeit in Essigsäure mindestens 99,0%; *b)* Kupfergehalt in der Lösung nach *a)* mindestens 34,5%; *c)* Essigsäuregehalt in der Lösung nach *a)* (als Anhydrid berechnet) mindestens 28,0%.

Essigarsenigsaures Kupferoxyd, Schweinfurtergrün s. Bd. **I**, 588.

Magnesiumacetat, $Mg(C_2H_3O_2)_2+4H_2O$, krystallisiert in monoklinen Säulen mit abgestumpften Ecken, in Wasser und Weingeist leicht löslich. *D* 1,454, wasserfrei 1,420. Man erhält die Verbindung durch Auflösen von Magnesiumcarbonat in Essigsäure. Sie wird als mildes Abführmittel gebraucht. In der Färberei dient sie zum Reservieren von Anilinschwarz. Das wasserfreie Magnesiumacetat, erhalten aus Magnesiumnitrat mit Essigsäureanhydrid, schmilzt bei 323° (E. SPÄTH, *Monatsh. Chem.* **33**, 235 [1912]).

Basisches Magnesiumacetat, durch Auflösen von Magnesia in der Lösung des vorigen erhalten, ist als antiseptisches, desinfizierendes und desodorisierendes Mittel vorgeschlagen worden (Sinodor). Saures Magnesiumacetat, $Mg(C_2H_3O_2)_2+C_2H_4O_2$, s. A. COLSON, *Compt. rend. Acad. Sciences* **137**, 1061 [1903].

Manganacetat, $Mn(C_2H_3O_2)_2+4H_2O$. Monoklin prismatische Krystalle, leicht löslich in Wasser. *D* 1,589, entwässert 1,745. Darstellung wie üblich aus Mangancarbonat mit Essigsäure. Billiger ist das Verfahren des *Consortiums* (*D. R. P.* 327 086 [1919]).

Man erhitzt ein Gemisch von 95 Tl. *konz.* Essigsäure und 5 Tl. Aldehyd mit 20 Tl. feingemahlenem Braunstein auf etwa 80°, von Zeit zu Zeit den verbrauchten Aldehyd ersetzend. Zusatz eines Alkalisalzes (Soda oder Natriumacetat) beschleunigt die Reaktion. Dann Eindampfen u. s. w. 90% des im Braunstein enthaltenen Mangans können nutzbar gemacht werden. Die Reaktion ist sehr interessant, weil der Aldehyd, indem er das Mangandioxyd zu Manganoxydul reduziert, seinerseits zu Essigsäure oxydiert wird, die selbst zur Salzbildung verbraucht wird.

Natriumacetat, $NaC_2H_3O_2+3H_2O$, bildet farb- und geruchlose, wasserhelle, spießige oder säulenförmige, dem monoklinen System angehörige Krystalle von bitterlich-salzigem Geschmack. Es löst sich unter starker Temperaturerniedrigung mit schwach alkalischer Reaktion (FR. COLLISCHON, *Chem.-Ztg.* **16**, 1921 [1892]) in Wasser, bei 6° in 3,9 Tl., bei 100° in 1/2 Tl., ferner in etwa 23 Tl. Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur und in 1 Tl. beim Kochen. Beim Erhitzen schmilzt es schon bei 75° in seinem Krystallwasser zu einer Flüssigkeit, welche die Erscheinung der Überschmelzung in charakteristischer Weise zeigt. Bei etwa 120° ist alles Krystall-

wasser entwichen und das wasserfreie Salz als weißes, schuppenförmiges Pulver zurückgeblieben. *D* 1,421; *Schmelzp.* 319°; 330° korr. Bei stärkerem Erhitzen (410–450°) destilliert ein Gemisch von 53% Aceton und 37% wasserunlöslichen öligen Bestandteilen über, während Soda und Spuren von Kohlenstoff zurückbleiben (KRÖNIG, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle **7**, 125 [1922/23]). Auch aus übersättigter Lösung des Trihydrates scheidet sich wasserfreies Salz ab. Über 2 isomere Formen des wasserfreien Salzes s. D. VORLÄNDER und O. NOLTE, *B.* **46**, 3199 [1913]. Physikalische Untersuchungen über die Hydrate des Natriumacetats s. W. LASH MILLER, *Journ. physical. Chem.* **12**, 649 [1908]; W. F. GREEN, ebenda **12**, 655 [1908]; M. DUKELSKI, *Ztschr. anorgan. Chem.* **62**, 114 [1909]. Über eine Verbindung des Natriumacetats mit Wasserstoffsuperoxyd $2\,NaC_2H_3O_2 + H_2O_2$ s. TAFEL, *B.* **27**, 823, 2301 [1894]; J. D'ANS und W. FRIEDERICH, *Ztschr. anorgan. Chem.* **73**, 325 [1912]; R. WILLSTÄTTER, *B.* **36**, 1829 [1903].

D^{17}_{4} der wässerigen Lösung beträgt bei einem Gehalt von 10% $NaC_2H_3O_2 + 3\,H_2O$ 1,0538, 20% 1,1074, 30% 1,1706. Die wässerige Lösung schimmelt leicht.

Darstellung. Natriumacetat wird vorwiegend aus rektifizierter Essigsäure fabriziert, die man mit Soda neutralisiert. Die Darstellung geht natürlich sehr glatt und liefert ein reines Salz.

In Holzverkohlungsanstalten ist gereinigter Holzessig das Ausgangsmaterial. Die mit SOLVAY-Soda erhaltene Salzlösung wird auf freiem Feuer eingedampft, wobei man die übelriechenden Dämpfe aus dem Fabrikraum absaugt. Etwaiges Anbacken wird nicht als schädlich betrachtet. Der dicke graurote Acetatbrei wird ausgeschöpft und in Schmelzpfannen, d. s. halbgeschlossene, mit Rührwerk, Abführkamin und Ablaßrinne versehene, über freiem Feuer erhitzte Behälter, bis zur vollständigen Entwässerung geschmolzen. Die Zersetzungstemperatur des wasserfreien Natriumacetats liegt nur 30° über dem *Schmelzp.* des Salzes. Man muß beim Erhitzen also innerhalb der dadurch gegebenen Grenzen bleiben. Unter stetem Rühren und Schaufeln setzt man das Erhitzen fort, bis die ganze Masse in ruhigen Fluß gekommen ist. Dann sticht man die Ablaufrinne auf und läßt das Salz in eiserne Pfannen laufen, in denen es zu einer tiefschwarzen glasigen Masse erstarrt. Sie wird nach dem Erkalten zerschlagen und in großen Bottichen ausgelaugt. Die Lösung wird durch große Filterpressen geschickt und zur Krystallisation gebracht. Will man feine Nadeln gewinnen, so läßt man die heiß gesättigte Lösung in mit Wasser gekühlten Gefäßen unter mäßigem Rühren erkalten. Will man große Krystalle erzielen, so wählt man zum Erkalten größere, sich langsam abkühlende Bottiche und hält die Dichte der Lösung etwas niedriger. Nach dem Abschleudern werden die Krystalle mit wenig Wasser gewaschen. Das so erhaltene sog. technische Acetat sieht blaßrot bis schwach fuchsrot aus („Rotsalz"). Die Mutterlauge wird für sich oder mit einer neuen Schmelzlauge zusammen eingeengt, um eine zweite – weniger schön aussehende – Krystallisation zu erhalten. Das Verfahren kann dann nochmals wiederholt werden. Dann ist die restierende Lauge nicht mehr verwendbar. Bei dem Prozeß gehen mindestens 14–15% der im Holzessig vorhandenen Essigsäure verloren. Man kann die unbrauchbare Restlauge noch verwerten, indem man sie der trockenen Destillation unterwirft. Man gewinnt dann außer Soda ein Gemisch von Ketonen, die man zum Teil zum Vergällen von Spiritus brauchen kann. Doch lohnt diese Verarbeitung im allgemeinen nicht. Der ganze Prozeß erfordert viel Raum, Arbeit und Brennstoff (E. TERLINCK, *Chem.-Ztg.* **52**, 307 [1928]).

Aus dem „Rotsalz" erhält man ein weißes, technisch reines Salz, wenn man seiner Lösung (2000 *kg* = 1000 *kg* Salz) etwas Ätznatron (20 *kg*) zusetzt. Der Zusatz von Lauge bewirkt eine starke Aufhellung der Flüssigkeit und schönere sowie leichtere Krystallisation. Die erste Mutterlauge wird eingedampft, um eine zweite Krystallisation zu erzielen. Die zweite Mutterlauge, welche das gesamte Ätznatron enthält, wird calciniert und in Soda übergeführt, die man mit Calciumhydroxyd wieder in Ätznatron verwandelt, das in den Betrieb zurückgeht (C. BAUER, *Chem.-Ztg.* **29**, 181 [1905]). Wenn man der aus Holzessig erhaltenen rohen Acetatlösung von vornherein Ätznatron zusetzt, kann man den üblen Schmelzprozeß vermeiden. Dasselbe erreicht man, wenn man von vornherein einen z. B. nach STROBACH (*A. P.* 1 015 519 [1912]) entteerten Holzessig verwendet. Des weiteren sei auf den Vorschlag von E. TERLINCK (*Chem.-Ztg.* **52**, 308 [1928]) hingewiesen, der aus Holzessig erst reines Bariumacetat herstellt, dieses mit Soda umsetzt und das gebildete $BaCO_3$ wieder in Bariumacetat überführt.

Das *Consortium* (*D. R. P.* 339 035 [1918]) stellt Natriumacetat aus Essigester her. Man verseift ihn mit Ätznatron in Gegenwart von Wasser. Auf 1 *Mol.* Ester verwendet man nicht mehr als 3 *Mol.* Wasser, aber doch mindestens so viel, daß eine homogene Schmelze von krystallwasserhaltigem Natriumacetat entsteht. Gleichzeitig erhält man hochprozentigen Alkohol. Trägt man den Ester und das Ätznatron in geschmolzenes krystallwasserhaltiges Natriumacetat ein, so erzielt man eine glatte Verseifung ohne Wärmezufuhr. Vgl. auch die Verfahren der HOLZVERKOHL. IND. A. G., Bd. **IV**, 665.

Bei der Fabrikation von Acetessigester (Bd. **I**, 103) gewinnt man Natriumacetat als Nebenprodukt.

Aus den Ablaugen der Cellulosefabrikation kann man durch Eindampfen zur Trockne, Erhitzen des Rückstandes und Auslaugen mit Wasser Natriumacetat gewinnen (HIGGIN, *A. P.* 511 143 [1893]; vgl. auch CHUTE und MC ELROY, *A. P.* 1 002 034 [1911]). EDERER (*D. R. P.* 272 036, 273 271) will aus Holz, Blättern u. s. w. durch Auslaugen mit schwachen Alkalilösungen Natriumacetat und andere Salze niedriger Fettsäuren herstellen. Das Verfahren ist selbstverständlich technisch nie ausgeführt worden.

Schließlich sei noch auf ein synthetisches Verfahren zur Herstellung von Natriumacetat hingewiesen, das jedenfalls z. Z. auch noch nicht praktischen Wert besitzt. Man erhitzt Methylalkohol mit geschmolzenem Natriumformiat unter Zusatz von Kaliumformiat, das den *Schmelzp.* herabsetzt, in einer Wasserstoffatmosphäre im Autoklaven auf 200–300°, kann aber auch statt des Natriumformiats Ätznatron und Kohlenoxyd bei 200–220° und 50 *Atm.* Druck auf den Methylalkohol einwirken lassen (SYNTHETIC AMMONIA AND NITRATES LTD., Stockton-on-Tees, PH. A. SMITH und H. G. SMITH, *E. P.* 271 589 [1926]).

Analytisches. Gehalt an Natriumacetat mindestens 97,84%. – Verunreinigungen: Gehalt an Wasser (einschl. Krystallwasser) durch Trocknen bei 125° bis zur Gewichtskonstanz festgestellt, höchstens 41,0%. Gehalt an nicht flüchtigen Verunreinigungen höchstens 0,1%. – Reaktion gegen Phenolphthalein neutral oder schwach sauer; gegen Lackmus alkalisch. – Aussehen: Rein weiß, trocken, bzw. Krystalle, höchstens leicht zusammenbackend.

Verwendung: Zur Herstellung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid. Man setzt es Diazolösungen zum Abstumpfen der Mineralsäure zu, ferner Zinnsalzätzen und verwendet es bei Anilinschwarzreserven und zu anderen Zwecken in der Textilindustrie. Medizinisch wird es wenig bei Magen- und Darmkatarrhen verordnet. Es dient ferner zum Konservieren von Fleisch, Gemüse und Pilzen u. s. w. Das wasserfreie Salz dient als wasserentziehendes Mittel bei organischen Synthesen, z. B. der bekannten PERKINschen Zimtsäuresynthese u. s. w. Ein Doppelsalz mit 1 *Mol.* Calciumchlorid (CALCION, GESELLSCHAFT M. B. H., *D. R. P.* 365 554 [1920]) soll in der Therapie Verwendung finden. Cystopurin ist Hexamethylentetramin-Natriumacetat.

Saure Acetate, 1 und 2 *Mol.* Essigsäure enthaltend, haben keine Bedeutung.

Literatur: GMELINs Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl., Bd. Natrium, S. 819.

Nickelacetat, $Ni(C_2H_3O_2)_2 + 4\,H_2O$, bildet apfelgrüne monokline Krystalle, an der Luft etwas verwitternd, in etwa 6 Tl. kaltem Wasser löslich. $D^{15,7}$ 1,7443; D entwässert 1,798. Das Salz dient als Beize für Alizarinblau S und als Katalysator für Fetthärtung und andere Hydrierungen (vgl. z. B. BREMEN-BESIGHEIMER ÖLFABRIKEN, *D. R. P.* 304 043). Die Herstellung kann analog dem für Kobaltacetat angegebenen Verfahren (*D. R. P.* 466 517, *I. G.*) erfolgen.

Quecksilberacetate. Quecksilberoxydulacetat, $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$, bildet weiße, atlasglänzende, schuppige Krystalle, löslich in 133 Tl. Wasser bei 12°, unlöslich in Alkohol und Äther. Sie zersetzen sich beim Kochen mit Wasser sowie am Licht unter Spaltung in Metall und Mercuriacetat. Zur Darstellung löst man 20 Tl. Mercuronitrat unter Zusatz von 4 Tl. 25%iger Salpetersäure in 120 Tl. Wasser und fügt eine Lösung von 15 Tl. Natriumacetat in 50 Tl. Wasser hinzu. Die Verbindung wird gegen Hautkrankheiten angewendet.

Quecksilberoxydacetat, $Hg(C_2H_3O_2)_2$, bildet farblose, glänzende, tafelförmige Krystalle, löslich in 4 Tl. Wasser von 12°, in 1 Tl. bei 100°, auch in Alkohol und Äther. Sie färben sich an der Luft unter Bildung basischen Salzes gelblich, lassen sich aber unzersetzt schmelzen. D 3,286. Das Salz gibt eine Doppelverbindung mit Ammoniak und eine eigenartige Verbindung mit Quecksilbersulfid. Es dient als Antisyphiliticum. Wichtig ist die Verwendung des Quecksilberoxydacetates zur Mercurierung organischer Verbindungen. Es reagiert mit größter Leichtigkeit, indem es bei Aminen, Phenolen, Amino- und Oxycarbonsäuren aromatischer Natur in den Kern tritt, kann aber auch leicht an Doppelbindungen angelagert werden. Von diesem Verhalten macht man z. B. Gebrauch, um das reaktionsfähige Thiophen vom Benzol abzutrennen. Auch als Katalysator kann Quecksilberacetat dienen, so zur Herstellung von Acetalen aus Acetylen und Alkoholen (*Consortium, E. P.* 257 622 [1926]; *E. P.* 264 791 [1926]; *F. P.* 620 594 [1926]) sowie zur Kondensation des Acetylens mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen u. s. w. (*Consortium, F. P.* 593 338 [1925]; *Ö. P.* 103 106 [1925]).

Literatur: G. COHN, *Pharmaz. Zentralhalle* **1914**, 130, 173, 221.

Silberacetat, $AgC_2H_3O_2$, ist ein weißes, krystallinisches Pulver, löslich in 100 Tl. kaltem und 15 Tl. siedendem Wasser, am Licht grauviolett werdend. Es krystallisiert aus heißer wässeriger Lösung in glänzenden Nadeln und dient zum Nachweis der Essigsäure.

Strontiumacetat, $Sr(C_2H_3O_2)_2 + \frac{1}{2} H_2O$, krystallisiert aus unter 15° warmen Lösungen mit 4 *Mol.* H_2O in monoklinen Säulen; *D* wasserfrei 2,099. In Wasser leicht löslich, schwieriger in Alkohol. Darstellung aus Strontianit mit Essigsäure.

Thalliumacetat, $TlC_2H_3O_2$, krystallisiert in zerfließlichen Nadeln aus Alkohol. *Schmelzp.* 110°. *D* 3,68, geschmolzen 3,9. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Fand früher und findet jetzt erneut in gesteigertem Maße Anwendung als Enthaarungsmittel.

Uranacetat, Uranylacetat, $UrO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2 H_2O$, bildet gelbe rhombische Krystalle, krystallisiert aber aus unter 10° warmen Lösungen mit 3 H_2O in Quadratoktaedern; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es ist durch die Fähigkeit ausgezeichnet, mit den verschiedensten Salzen, namentlich anderen Acetaten, Doppelsalze zu bilden. In wässeriger Lösung erleidet es mehr oder weniger rasche Umlagerung in basische Uranylacetate. Man stellt die Verbindung aus Uranioxyd und Essigsäure her. Sie entsteht auch aus Uraninitrat beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Salzsäure oder Essigsäure (L. VANINO, *Chem.-Ztg.* **35**, 1005 [1911]). Das Handelsprodukt enthält häufig Natriumacetat oder ist überhaupt nur das Doppelsalz $UrO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot NaC_2H_3O_2 + 2 H_2O$ (*D* 2,562). Uranacetat dient zur maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure, das Ammoniumuranylacetat findet in der mikrochemischen Analyse Verwendung (W. LENZ, *Ztschr. analyt. Chem.* **52**, 98 [1913]).

Wismutacetate. Das neutrale Acetat, $Bi(C_2H_3O_2)_3$, wird am besten nach E. SPÄTH (*Monatsh. Chem.* **33**, 235 [1905]) aus Wismutnitrat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten. Entsteht aber auch aus Wismut oder Wismuthydroxyd, $Bi(OH)_3$, durch Lösen in Essigsäure. Tafeln, nach Essigsäure riechend. 100 *g* Wasser lösen bei 15° 4 *g*. Das Salz wird bald an der Luft undurchsichtig (CUNY, Bull. Soc. Pharm. **34**, 65 [1927]).

Das basische Salz, $BiO \cdot C_2H_3O_2$, krystallisiert in atlasglänzenden Blättchen aus, wenn man warme Lösungen von Wismutnitrat und Kaliumacetat mischt (C. HOFFMANN, *A.* **223**, 117 [1884]). Aus dem neutralen Salz entsteht die Verbindung durch Erhitzen auf 100° sowie durch Zusatz von Wasser oder Alkohol zur essigsauren Lösung. Schließlich erhält man es auch, wenn man Wismuttrioxyd, Bi_2O_3, mit verdünnter Essigsäure kocht, bis der Überschuß von Essigsäure verdampft ist (CUNY, l. c.). Das Salz ist unlöslich in Wasser und wird deshalb zur innerlichen Verabreichung therapeutisch empfohlen (E. SALKOWSKI, *Biochem. Ztschr.* **79**, 96 [1917]),

Zinkacetat, $Zn(C_2H_3O_2)_2 + 3 H_2O$, krystallisiert in farblosen, 6seitigen, monoklinen Tafeln, löslich in etwa 3 Tl. kaltem und $1\frac{1}{2}$ Tl. kochendem Wasser, in 36 Tl. kaltem und 2 Tl. siedendem Weingeist (90%). Die Lösung reagiert sauer. Auch löslich in Aceton, Methylalkohol, Äthylacetat u. s. w. Die Krystalle schmelzen bei 235—237°, die wasserfreie Substanz bei 241—242°; sie läßt sich im Vakuum unzersetzt sublimieren. *D* 1,735, wasserfrei 1,840.

Zinkacetat dient in der Färberei und Druckerei als Reserve für Anilinschwarz sowie als Beize für Anilinblau 'S. Medizinisch findet es selten Anwendung, äußerlich z. B. in Augenwässern, innerlich als Brechmittel, Antihystericum, gegen Veitstanz.

Basische Zinkacetate entstehen beim Eindampfen der neutralen Zinkacetatlösung oder auch bei längerem Stehen derartiger Lösungen in der Kälte; ferner beim Auflösen von Zinkoxyd in der Lösung des neutralen Salzes beim Kochen und Verdünnen der beim Erkalten sich bildenden Gallerte mit Wasser.

Zinnacetat, $Sn(C_2H_3O_2)_2$, bildet, aus wässeriger Lösung mit Alkohol gefällt, kleine farblose Krystalle. Es kommt in wässeriger Lösung in den Handel.

Man erhält sie durch Auflösen von Zinnoxydul in Eisessig oder durch Umsetzung von 1000 *g* Zinnsalz, gelöst in 800 *g* heißer Essigsäure (6° *Bé*), mit 1000 *g* Bleizucker, gelöst in 800 *g* Essigsäure. Das Filtrat wird mit Essigsäure auf 20° *Bé* eingestellt. Die Flüssigkeit findet hauptsächlich als Ätze für die direkt ziehenden Farbstoffe Anwendung. Auch die Lösung von Zinnchlorür und Natriumacetat heißt im Handel Zinnacetat oder häufiger Zinnbeize. Über das Salz $Sn_2(C_2H_3O_2)_2O$ s. B. GLASSMANN, *B.* **41**, 33 [1908].

Literatur: S. MIERZINSKI, Die Industrie der Essigsäure und der essigsauren Salze. Leipzig 1905. — TERLINCK, *Chem.-Ztg.* **52**, 249, 270, 307, 326 [1928]. — Vgl. ferner Literatur über Essigsäure, Bd. **IV**, 665.

G. Cohn.

Essigsäureester. Im folgenden sind nur die wichtigsten Essigsäureester der aliphatischen Alkohole berücksichtigt, dagegen nicht unter besonderen Stichworten behandelte Verbindungen, wie Acetessigester (Bd. **I**, 102), Acetin (Bd. **I**, 105), Acetylcellulose (Bd. **I**, 116), Benzylacetat (Bd. **II**, 287), Glykolacetat (Bd. **I**, 756), Hexalinacetat (Bd. **III**, 513) sowie die als Riechstoffe bekannten Essigsäureester des Borneols, Geraniols u. s. w., die unter Riechstoffe abgehandelt sind.

Darstellung. Die direkte Bildung der Essigsäureester aus Alkohol und Säure wird durch ein Gleichgewicht zwischen Säure, Alkohol, Ester und Wasser begrenzt[1] (GULDBERG-WAAGEsches Massenwirkungsgesetz). Durch Anwendung schon geringer Mengen von Mineralsäuren, welche die H-Ionenkonzentration erhöhen, wird die Esterbildung katalytisch begünstigt; die Verwendung größerer Mengen Schwefelsäure, welche zugleich wasserentziehend wirken sollen, kommt heute technisch kaum noch in Betracht. Verschiebt man das Estergleichgewicht durch Änderung der Mengenverhältnisse der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe, beispielsweise durch kontinuierliches Abdestillieren des Esters, ev. unter Zusatz von Hilfsstoffen, die azeotrope Gemische (s. d. Bd. **II**, 10) bilden, oder durch Zusatz solcher Stoffe, die Schichtenbildung bzw. Extrahieren des Esters ermöglichen, so gelingt es, auch aus verdünnten Essigsäurelösungen, z. B. Holzessig oder Gärungsessig, Ester in guter Ausbeute zu gewinnen. Weiterhin hat sich gezeigt (vgl. EDGAR und SCHUYLER *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 64 [1924]), daß in der Dampfphase günstigere Gleichgewichtsbedingungen für die Veresterung vorliegen als in flüssiger Phase. Man erhält z. B. durch Überleiten von Dämpfen der Säure und des Alkohols über Silicagel, Aktivkohle, Oxyde des Titans, Thors u. s. w. (MAILHE, *Chem.-Ztg.* **35**, 507 [1913]; **37**, 777 [1913]; HAUSER und KLOTZ, *Chem.-Ztg.* **37**, 146 [1913] u. s. w.) Ester in guter Ausbeute. Eine Übersicht über die wichtigsten patentierten Verfahren zur direkten Veresterung von Essigsäuren mit Alkoholen gibt die folgende Tabelle:

Tabelle 1. Direkte Veresterung von Essigsäure mit Alkoholen in flüssiger und gasförmiger Phase.

ADMINISTRATION DER MINEN V. BUCHSWEILER bzw. *BASF*	*D. R. P.* 232 818 [1909]	Verestern von Säuren mit Alkoholen in molekularem Verhältnis bei Gegenwart von $CaCl_2$ und geringen Mengen von Mineralsäuren
BOAKE, ROBERTS & CO. bzw. DURRANS u. ELLIS	*E. P.* 131 088 [1918]	Ein Gemisch der Dämpfe von Alkohol und Säure wird über Katalysatoren geleitet, z. B. über Orthophosphorsäure auf Bimsstein
HASCHKOWERKE EBERHARD & JAKOB	*D. R. P.* 325 639 [1918]	Neutralisierter Rohholzessig wird unter Abdestillieren des Methanols bis zum Abscheiden von kryst. *Na*-Acetat konzentriert, Mutterlauge mit Methanol, saurem Alkalisulfat und kieselsäurehaltigem Zuschlag, z. B. Sand, versetzt, gelagert und der Ester abdestilliert
HELBRONNER und CRIQUEBEUF	*D. R. P.* 354 863 [1913] *F. P.* 464 646 [1913] u. *Zus. P.* 18975 [1913] *E. P.* 1262 [1914]	Verdünnte wässerige Lösungen von Essigsäure werden in Gegenwart von H_2SO_4 mit Methanol (bzw. Äthylalkohol) im Überschuß destilliert; vgl. auch *A. P.* 1 260 977 [1918]
I. G.	*D. R. P.* 434 279 [1924]	Man leitet ein Gemisch der Dämpfe von Alkohol und Säure, gegebenenfalls verdünnter Säure, bei erhöhter Temperatur über hochaktive Kohle
KRAFFT und ROOS	*D. R. P.* 76574 [1893]	Man läßt kontinuierlich eine Mischung von Essigsäure und Alkohol zu β-Naphthalinsulfosäure oberhalb 100° fließen

[1] BERTHELOT, PÉAN DE ST. GILLES, *Ann. Chim.* [3] **66**, 5; **68**, 225; Untersuchungen über die Affinitäten. Über Bildung und Zersetzung der Äther. Übersetzt von M. und A. LADENBURG. Leipzig 1910. – Ferner MENSCHUTKIN, *A.* **195**, 350, und BOUDROUX, *Compt. rend. Acad. Sciences* **156**, 1079.

SCHEUERMANN bzw. LÖW	*D. R. P.* 455 584 [1924]	Bei der Veresterung erhaltener alkoholhaltiger Ester wird durch Extraktion mit verdünnter Essigsäure kontinuierlich vom Alkohol befreit und fraktioniert abdestilliert. Die im Destillationsrückstand verbleibende Essigsäure wird mit dem Alkohol des Waschwassers kontinuierlich zu alkoholhaltigem Ester für die weitere Extraktion verarbeitet
SOCIÉTÉ AN. DES DISTILLERIES DES DEUX-SÈVRES bzw. SOC. RICARD, ALLENET & CO.	*E. P.* 234 458 [1924] *F. P.* 594 580 [1924]	Kontinuierliche Veresterung in Gegenwart eines Katalysators in einer Lösung, die eine der Komponenten in großem Überschuß enthält. Man entfernt aus dem zum Sieden erhitzten Gemisch ein Ester-Wasser-Gemisch und trennt den Ester vom Wasser
STANDARD DEVELOPMENT CO. bzw. BUC	*A. P.* 1 651 666 [1922]	Alkohole, insbesondere sekundäre Alkohole, werden mit Säuren in Gegenwart von Schwefelsäure und einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel verestert. Trennung des Esters vom Lösungsmittel durch Destillation
U. S. INDUSTRIAL ALCOHOL CO. bzw. ARENTZ	*E. P.* 246 526 [1925]	Destillation eines Gemisches von Säure und Alkohol unter Bildung eines konstant siedenden Gemisches, das bei der Kondensation 2 getrennte Schichten gibt, von denen die viel Wasser enthaltende entfernt wird, während die andere so lange in die Rücklaufkolonne geführt wird, bis alles Wasser entfernt ist
U. S. INDUSTRIAL ALCOHOL CO. bzw. BACKHAUS	*A. P.* 1 400 849 [1921] *E. P.* 130 968 [1919]	Kontinuierliche Veresterung in einer Kolonne, in die im oberen Viertel die verdünnte Säure und konzentrierte H_2SO_4, im unteren Alkohol einfließen. In einer 2. Kolonne wird der überschüssige Alkohol kontinuierlich vom Ester getrennt und in die Veresterungskolonne zurückgeführt
"	*A. P.* 1 400 850 [1921] *E. P.* 130 969 [1919] *F. P.* 501 500 [1919]	Apparatur zu *A. P.* 1 400 849 für Veresterung dünner Säure
"	*A. P.* 1 400 851 [1921] *E. P.* 130 970 [1919]	Apparatur für Veresterung konzentrierter Säure
"	*A. P.* 1 400 852 [1921]	Veresterung nach *A. P.* 1 400 849, angewandt auf das durch Gärungsverfahren erhaltene Gemisch höherer Fettsäuren
"	*A. P.* 1 425 624 [1922] *A. P.* 1 425 625 [1922] *E. P.* 195 117 [1921] (MARKS) *E. P.* 195 118 [1921] (MARKS) *F. P.* 544 288 [1921] *F. P.* 544 289 [1921]	Apparatur und Verfahren zur diskontinuierlichen Veresterung von dünner Säure, wobei Gemische, z. B. von der Zusammensetzung 83% Äthylacetat, 9% Alkohol und 8% Wasser, erhalten werden: das Veresterungsgemisch wird in einer Blase erhitzt, und die Dämpfe werden in eine Kolonne geleitet, aus der oben das ternäre azeotrope Gemisch abdestilliert, während überschüssiger Alkohol u. s. w. in die Blase zurückgeht. Nach vollständiger Veresterung der Säure wird aus dem Blaseninhalt in einer Entgeistungskolonne 80%iger Alkohol zurückgewonnen
"	*A. P.* 1 403 224 [1922] *A. P.* 1 403 225 [1922]	Apparatur für die kontinuierliche Herstellung von wasserfreiem, hochprozentigem Äthylacetat aus dünner Essigsäure
"	*A. P.* 1 454 462 [1923] *A. P.* 1 454 463 [1923]	Verfahren zur kontinuierlichen Veresterung nach *A. P.* 1 403 224 und 1 403 225
U. S. INDUSTRIAL ALCOHOL CO. bzw. STEFFENS	*A. P.* 1 421 604 [1922] *A. P.* 1 421 605 [1922]	Veresterung ohne und mit Katalysatoren in Gegenwart einer 3. Flüssigkeit (z. B. Benzol), die mit dem Alkohol mischbar, mit Wasser nicht mischbar ist. Aus der Reaktionsflüssigkeit wird ein Dampfgemisch entfernt, das viel Wasser neben Alkohol und Hilfsflüssigkeit enthält. Bei der Rektifizierung trennt sich das Kondensat in 2 Schichten mit hohem und niedrigem Gehalt an Hilfsflüssigkeit

Zur Herstellung von Methyl- oder Äthylacetat aus *konz.* Essigsäure und Alkohol erhitzt man das Reaktionsgemisch (Alkohol im Überschuß), unter Zusatz geringer Mengen *konz.* Schwefelsäure in einer kupfernen, mit Heizschlange versehenen Blase unter Rückflußkühlung 1–2^h und destilliert den gebildeten Ester ab. Der Rohester wird hierauf von den in ihm noch enthaltenen kleinen Mengen Säure durch Waschen mit Sodalösung, vom Alkohol durch Waschen mit Wasser bzw. Salzlösungen befreit, mit Calciumchlorid entwässert und ev. zwecks Entfernung von höheren Estern und anderen Verunreinigungen in Kolonnenapparaten rektifiziert. Aus dem beim Waschen des Rohesters erhaltenen Waschwasser kann man durch Fraktionierung den gelösten Alkohol und Ester wiedergewinnen; die Sodawaschlauge kann auf Natriumacetat verarbeitet werden. Die Ausbeute beträgt etwa 95% der Theorie.

Nach *D. R. P.* 455 584 [1924] von F. SCHEUERMANN (Erfinder: E. LÖW) kann man aus alkoholhaltigem Essigsäureäthylester den Alkohol kontinuierlich mit verdünnter Essigsäure extrahieren, den alkoholfreien Ester fraktioniert abdestillieren und die im Destillationsrückstand verbliebene Essigsäure mit dem Alkohol des Waschwassers zu neuen Mengen alkoholhaltigen Esters zur weiteren Extraktion verarbeiten.

Abb. 343 stellt eine Apparatur zur kontinuierlichen Veresterung verdünnter Essigsäure mit Methanol (nach BACKHAUS, *A. P.* 1 400 850) dar.

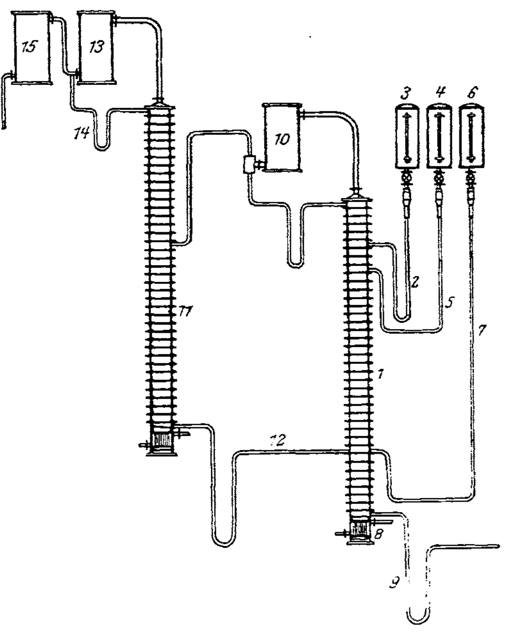


Abb. 343. Kontinuierliche Veresterung von verdünnter Essigsäure mit Methanol nach BACKHAUS.

In eine Kolonne *1* wird aus einem Behälter *3* durch das Rohr *2* Schwefelsäure (50–60° *Bé*) im Verhälnis von 33 *Gew.-Tl.* auf 10 Tl. verdünnte (8%ige) Essigsäure eingeführt. Die Essigsäure fließt aus dem Behälter *4* durch ein Rohr *5* in die Kolonne *1*, während das (95%ige) Methanol im Verhältnis 8 : 10 der Kolonne aus dem Behälter *6* durch das Rohr *7* ebenfalls kontinuierlich zugeführt wird. Die Kolonne wird durch Heizrohre *8* beheizt. Wasser und Schwefelsäure fließen durch Rohr *9* ab. Methylacetat- und Methanoldampf gehen oben aus der Kolonne in den Dephlegmator *10*. Die teilweise vom Methanol befreiten Methylacetatdämpfe treten in die Rektifizierkolonne *11*, in der das Methanol zum größten Teil abgetrennt wird, worauf es in flüssigem Zustande durch Rohr *12* in die Kolonne *1* zurückkehrt. Die nur noch wenig Methanol enthaltenden Methylacetatdämpfe gehen in den Dephlegmator *13*, der sein Kondensat durch Rohr *14* in die Kolonne *11* zurückgibt. Schließlich gelangen die Methylacetatdämpfe in den Kondensator *15*, aus dem der kondensierte Ester kontinuierlich abgezogen wird.

Zur Gewinnung von Methylacetat sind noch folgende Vorschläge gemacht worden: CARTER und COXE bzw. S. KARPEN & BROS. (*A. P.* 1 459 971 [1923]) setzen Methylchlorid und Natriumacetat in Gegenwart eines Lösungsmittels unter Druck bei erhöhter Temperatur miteinander um. Die *I. G.* (*D. R. P.* 442 125 [1923]) und die BRITISH CELANESE LTD. bzw. DREYFUS (*E. P.* 283 989 [1926]) lassen Kohlenoxyd unter Druck bei erhöhten Temperaturen auf Methanol einwirken, wobei als Katalysatoren im ersten Falle Titansäure, im zweiten Falle anorganische Säuren, anorganische Säuren mit organischen Radikalen oder saure Salze derartiger Säuren Anwendung finden.

Über Entstehung und Gewinnung von Methylacetat bei der Holzverkohlung s. d.

Äthylacetat kann man auch nach einem zuerst von TISCHTSCHENKO (*Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* 38, 398 [1906]) mitgeteilten Verfahren durch Kondensation

von Acetaldehyd – nach der Gleichung $2\,CH_3 \cdot CHO = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ – in Gegenwart von Aluminiumalkoholat als Katalysator erhalten (*Consortium, D. R. P.* 277 111 [1912], 277 187 [1913], 277 188 [1913], 285 990 [1914], 286 812 [1914], 314 210 [1914], 318 898 [1914] und 386 688 [1921]), wobei besonders günstige Wirkungen durch Zusatz von halogenhaltigen und anderen Stoffen zum Alkoholat und Anwendung dieser Kondensationsmittel in gelöster oder in unterkühlter Form erzielt werden. *M. L. B.* verwenden zur Acetaldehydkondensation ein in Essigester schwerlösliches, halogenfreies Aluminiumalkoholat, das in höher siedenden organischen Lösungsmitteln gelöst angewandt wird (*D. R. P.* 308 043 [1914]), die CARBIDE & CARBON CHEMICAL CORP. bzw. YOUNG (*A. P.* 1 630 593 [1927]) einen Katalysator von der Zusammensetzung $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot O)_3Al$, der durch Einwirkung von Aluminium auf Glykolmonoäthyläther erhalten wird. Auch durch Einleiten von Acetylen in ein Quecksilbersulfat enthaltendes Gemisch von Alkohol und Eisessig kann Äthylacetat hergestellt werden (*M. L. B., D. R. P.* 315 021 [1925]). PASCAL (*E. P.* 140 115 [1918], *Schw. P.* 88188 [1919]) will durch Variierung der Reaktionsbedingungen bei der Elektrolyse von Acetaldehyd in saurer Lösung in Gegenwart von Schwefelsäure an Stelle von Äthylalkohol Äthylacetat gewinnen. Die CHEMISCHE FABRIK KALK G. M. B. H. und H. OEHME (*D. R. P.* 372 717 [1915]) gehen vom Äthylen aus, dessen gesättigte Lösung in *konz.* Schwefelsäure beim Erwärmen mit Eisessig Äthylacetat liefert, das unter Zusatz von Wasser abdestilliert wird. Auch andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe, insbesondere die beim Cracken von Erdöl erhaltenen, haben sich als brauchbare Ausgangsstoffe für die Gewinnung von Essigsäureestern erwiesen. So behandeln z. B. ELLIS und COHEN bzw. HUNT (*A. P.* 1 365 050 [1921], 1 365 051 [1921], 1 365 052 [1921]; s. auch ELLIS, *A. P.* 1 365 049 [1919]) Olefinkohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure (*D* 1,8) und setzen das Reaktionsprodukt zwecks Herstellung von Äthylacetat bzw. von Gemischen dieses Esters mit anderen mit Calciumacetat oder Eisessig um.

n-Butylacetat, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, kann sowohl aus dem durch Gärung gewonnenen wie auch aus dem aus Acetaldehyd bzw. Crotonaldehyd hergestellten Butanol (s. Butylalkohol, Bd. **II**, 709) nach den üblichen Veresterungsverfahren dargestellt werden. Sek. Butylacetat, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, kann nach dem schon erwähnten *A. P.* 1 651 666 [1927] der STANDARD DEVELOPMENT CO. gewonnen werden, indem man sek. Butylalkohol mit Eisessig und *konz.* Schwefelsäure in Gegenwart von Petroleumkohlenwasserstoffen mit einem *Kp* oberhalb 300° erwärmt, die Schicht, welche den Ester gelöst enthält, abzieht und das Acetat abdestilliert. Isobutylacetat, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, kann aus Fuselöl erhalten werden. Es dürfte ferner aus dem bei der Methanolsynthese der *I. G.* (Bd. **II**, 717) erhältlichen Isobutylalkohol hergestellt werden. Die A. WACKER, GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE destilliert bei der Veresterung von Butyl-und Amylalkohol das gebildete und das schon vorhandene Wasser kontinuierlich ab, trennt den mit dem Wasser fortgehenden Alkohol vom Wasser und führt ihn kontinuierlich wieder dem Reaktionsgemisch zu (*Schw. P.* 109 310 [1924]; *F. P.* 580 138 [1924]). Die Gewinnung von Isobutylacetat beim Verestern von Fuselöl beschreibt ZIMMER (*Farben-Ztg.* **31**, 2350 [1926]).

Als Amylacetat wird im allgemeinen das durch Verestern von Fuselöl mit Essigsäure erhaltene Estergemisch bezeichnet, das im wesentlichen aus Isoamylacetat, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2(CH_3)_2$, ferner aus Isobutyl-, n-Propyl- und Äthylacetat sowie geringen Mengen unveresterter Alkohole besteht. Die Veresterung wird bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur, mit Schwefelsäure als Katalysator und mit Essigsäure im Überschuß, vorgenommen. Nähere Angaben über die technische Darstellung: WORDEN, *Kunststoffe* **4**, 99 [1914] und DUBOSC, Rev. Prod. chim. **22**, 149 [1919]. Eine Anlage zur Gewinnung von Amylacetat (und anderen Estern) zeigt Abb. 344.

Nach dem *E. P.* 147337 [1919] von MARKS (U. S. INDUSTRIAL ALCOHOL CO.) wird Fuselöl bzw. Amylalkohol in Gegenwart von *konz.* Schwefelsäure mit Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur zunächst partiell verestert; dann wird die wässerige Schicht abgetrennt und die ölige Schicht unter Fortsetzung der Veresterung in der Wärme der Destillation unterworfen. Von der *BASF* sind Oxyde oder andere Verbindungen des Niobs oder Tantals als Katalysatoren vorgeschlagen worden (*D. P. a.* B 71540 [1913]). *M. L. B.* wollen Amylacetat aus Acetaldehyd in Gegenwart von Aluminiumäthylat in amylalkoholischer Lösung herstellen (*D. R. P.* 282266 [1913]; s. auch CHILD und ADKINS, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 3013 [1923]), während die Firma LABORATOIRE-USINE dasselbe durch Erhitzen von Äthylacetat mit Aluminiumamylat erreicht (*F. P.* 531960 [1920]).

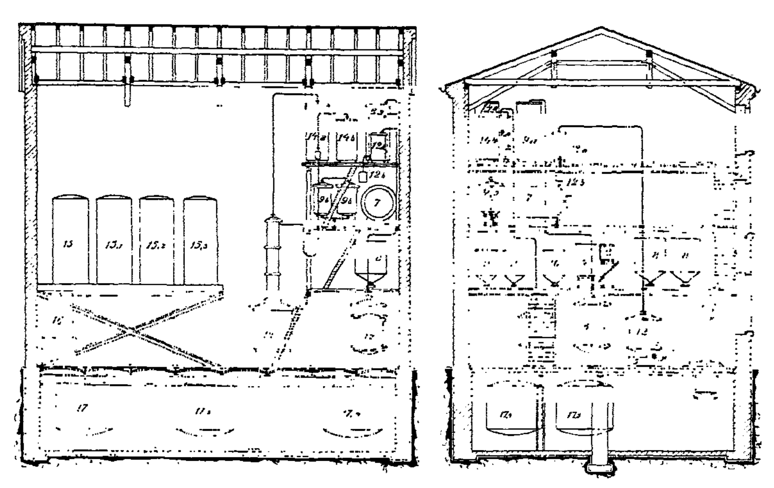


Abb. 344. Anlage zur Herstellung von Estern von F. H. MEYER, Hannover-Hainholz.

1 Montejus zum Fördern von Schwefelsäure; *2* Schwefelsäuremeßgefäß; *3* Montejus zum Fördern von organischen Säuren; *4* Meßgefäß zum Abmessen der zur Veresterung kommenden organischen Säuren; *5* Luftkompressor; *6* und *6a* Veresterungsapparatur; *7* Wäscher zum Entsäuern und Waschen der Rohester; *8* Reservoir zum Ansammeln und Trocknen der gewaschenen Rohester; *9–9c* Vakuumdestillierapparat zum Destillieren hochsiedender Ester; *10* Reservoir für Waschwässer; *11* Reservoire für Vorläufe; *12* Destillierapparat zum Abtreiben der Waschwässer, um die in diesen noch enthaltenen Reste Ester zu erhalten; *13* Verdampfpfanne zum Eindampfen der abdestillierten Waschwässer und Gewinnung von fettsauren Salzen; *14–14b* Rektifikationsapparat zum Rektifizieren der zur Veresterung dienenden Alkohole; $15-15_3$ Reservoire für rektifizierte Alkohole; *16* Reservoir für fertige Ester; $17-17_3$ Reservoire für Rohalkohole.

Tabelle 2. Amylacetat aus chlorierten Paraffinkohlenwasserstoffen.

BROOKS	*A. P.* 1197019 [1925]	Erhitzen von Natriumacetat unter Druck mit Monochlorkohlenwasserstoffen
KAUFLER	*D. R. P.* 274202 [1913] *A. P.* 1106047 [1914]	Umsetzung von Monochlorkohlenwasserstoffen mit porösem Natriumacetat in Gegenwart von Kupfersalzen als Katalysatoren
KOCH bzw. KOCH und STALLKAMP bzw. THE OHIO FUEL SUPPLY CO.	*A. P.* 1374666 [1921]	Erhitzen von Monochlorderivaten von Paraffinkohlenwasserstoffen mit Alkaliacetat unter Druck auf 120–230° in Gegenwart von Aktivkohle
"	*A. P.* 1380067 [1921] *A. P.* 1432761 [1920]	Herstellung von Chlorierungsprodukten von Kohlenwasserstoffen durch Behandeln der letzteren mit Chlor in flüssiger Phase in Gegenwart von Katalysatoren, wie Silicagel, Aktivkohle u. s. w.
MASLAND bzw. DU PONT DE NEMOURS POWDER CO.	*A. P.* 1077988 [1913] *A. P.* 1095013 [1914]	Erhitzen von Amylchlorid mit *Na*-Acetat und 70%iger Essigsäure unter Druck; Abdestillieren der überschüssigen Säure und Neutralisieren der öligen Acetylierungsprodukte mit Soda

Eine wichtige Quelle für die Gewinnung von Amylalkohol und Amylacetat ist neuerdings durch die Chlorierung niedrig siedender Erdölfraktionen, bei der Chlorpentane erhalten werden, erschlossen worden (Bd. **I**, 461). Ausführliche Beschreibungen dieser Verfahren haben KIRKPATRICK (*Chem. metallurg. Engin.* **34**, 276 [1927]) und KOCH und BURRELL (*Ind. engin. Chem.* **19**, 442 [1927]) geliefert; weitere Angaben über das nach einem dieser Verfahren gewonnene „Pentacetat", das nicht unbeträchtliche Mengen n-Amylacetat enthält, s. *Chemische Ind.* **50**, 1117 [1927]. Eine Übersicht über die einschlägigen Patente gibt Tab. 2 auf S. 685.

Für die Gewinnung von Amylacetat kommen schließlich noch die sog. „Umesterungsverfahren" in Betracht, von denen hier die folgenden angeführt seien:

Tabelle 3. Umesterungsverfahren.

U. S. INDUSTRIAL ALCOHOL CO. bzw. STEFFENS	*A. P.* 1 433 308 [1922]	Umsetzung von Äthylacetat mit Amylalkohol und Abdestillieren des gebildeten Alkohols in einem konstant siedenden Gemisch mit überschüssigem Äthylacetat
U. S. INDUSTRIAL ALCOHOL CO. bzw. BURGHART	*A. P.* 1 491 076 [1924]	Wie vorstehend unter Verwendung von Methylacetat. Apparatur hierfür
I. G.	*D. R. P.* 434 400 [1924]	Überleiten eines Alkohols zusammen mit einem Ester eines anderen Alkohols in dampfförmigem Zustande über Katalysatoren, z. B. gefällte Tonerde oder Kieselsäure
„	*F. P.* 625 209 [1926]	Umestern in Gegenwart von Aluminiumalkoholaten als Katalysatoren

In den *A. P.* 1 536 545 [1925] der U. S. INDUSTRIAL ALCOHOL CO. (Erf.: WILKIE) und der STANDARD DEVELOPMENT CO. (Erf.: MANN) werden Verfahren zur Reinigung von Amylacetat beschrieben.

Eigenschaften und Verwendung der Essigsäureester. Die in der Literatur zu findenden Zahlenangaben über die Konstanten der einzelnen Ester zeigen nicht unbeträchtliche Abweichungen, die in vielen Fällen auf den verschiedenen Reinheitsgrad der untersuchten Substanzen, insbesondere auf den Gehalt an Alkoholen, zurückzuführen sind. Infolgedessen ist auch die Genauigkeit der Zahlenwerte für Dichte, Siedepunkt u. s. w., besonders der über mehr als 2–3 Dezimalen hinausgehenden, ziemlich fragwürdig. In den folgenden Tabellen[1] ist daher von der Wiedergabe zweifelhafter Dezimalstellen abgesehen worden.

In den einzelnen Rubriken bedeutet: D = Dichte; Kp = Siedepunkt der reinen Substanz („r") bzw. Siedegrenzen des technischen Produktes („t"), bezogen auf 760 *mm*, soweit nicht anders vermerkt; V = Verdampfungswärme; F = Flammpunkt; W = Löslichkeit in Wasser und Lösungsvermögen gegenüber Wasser, soweit nicht anders vermerkt bei 20°; Verd.-Z. = relative Verdunstungszeit, ermittelt durch Aufträufeln von 0,5 cm^3 auf Filtrierpapier (Nr. 598; SCHLEICHER & SCHÜLL) und Feststellung der Zeit, nach der restlose Verdunstung erfolgt; Einheit: Verdunstungszeit für Schwefeläther.

Methylacetat, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Methylacetat (98–100%ig) ist eine neutrale, wasserfreie Flüssigkeit von erfrischendem, angenehmem Geruch. Es wird, ebenso wie die anderen Essigsäureester, in erster Linie als Lösungsmittel zur Herstellung von Lacken, Films, Klebemitteln u. s. w. verwendet. Ein weites Anwendungsgebiet haben insbesondere Methylacetatlösungen von Celluloid, Kollodiumwolle und Acetylcellulose gefunden.

D	Kp	V	F	W	Verd.-Z.
r: 0,958 ($\frac{0}{4}$) 0,935 ($\frac{18}{4}$)	r: 57°	98,11 *cal./g* (bei 56,34°)	r: –3 bis –5°	1 *Vol.* löst sich in 3,5 *Vol.* Wasser	2,2
t: 0,93 ($\frac{20}{4}$)	t: 56–62°	105 *cal./g* (bei 20°)[1]	t: –13°	100 cm^3 Methylacetat lösen bei 20° 20 cm^3 Wasser[1]	

[1] Die Angaben sind folgenden Veröffentlichungen entnommen: BEILSTEINS Handb. d. organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. 2; HANNOTTE, *Bull. Soc. chim. Belg.* **35**, 85 [1926]; TIMMERMANS, ebenda **36**, 502 [1927]; VON HOEK, *Farben-Ztg.* **32**, 624; DAVIDSON, *Ind. engin. Chem.* **18**, 671 [1926]; HEATON, Volatile Solvents and Thinners (New York 1926); Lösungsmittel der *I. G.* [1928]; Lösungsmittel und Rohstoffe für die Cellulose-Ester verarbeitenden Industrien, Hiag (Konstanz 1929).

Methylacetat ist — neben Aceton, Methanol und Äthylacetat — ein mehr oder weniger wesentlicher Bestandteil verschiedener käuflicher Lösungsmittel (z. B. Methylaceton, Speziallösungsmittel, Speziallösungsmittel A, E und EF, Lösungsmittel E 13, Solvant CGH (CRIQUEBEUF, GAY, HELBRONNER).

Speziallösungsmittel	D^{15} 0,86 – 0,90	Kp 53 – 64°	F	– 16°
Speziallösungsmittel A	D^{15}_{4} 0,86 – 0,90	„ 53 – 64°	„	– 18°
Speziallösungsmittel E	D^{15} 0,90	„ 52 – 62°	„	– 14°
Speziallösungsmittel EF	D^{20}_{4} 0,88	„ 55 – 63°	„	– 10°
Lösungsmittel E 13	D^{20}_{4} 0,885	„ 55 – 63°	„	– 10°

Äthylacetat, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Essigäther, Aether aceticus). Klare, farblose, wasserfreie, neutrale Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Im Handel hauptsächlich ein 98 – 100%iges Produkt. Hauptverwendung als Lösungsmittel in der Lack-, Film-, Kunstseide- und Kunstlederindustrie; oft in Gemischen, z. B. Lösungsmittel E 13: Gemisch von Methyl- und Äthylacetat und Methanol (s. Methylacetat); Ansol: Gemisch von absolutem Alkohol und wasserfreiem Äthylacetat. Dient ferner als Gelatinierungsmittel in der Sprengstoffindustrie, als Extraktionsmittel, als Reinigungsmittel bei der „chemischen" Wäscherei, zur Darstellung chemischer Präparate (z. B. Acetessigester), in der Pharmazie, als aromatisierender Zusatz zu Fruchtäthern, Kognakverschnitt- und anderen Essenzen u. s. w.

D	*Kp*	V	F	W	Verd.-Z.
r: 0,924 ($^{0}_{4}$) 0,899 ($^{20}_{4}$)	r: 77,1°	87,63 *cal./g* (bei 76°)	t: – 2°	Löst sich in Wasser (15°) im Verhältnis 8 : 100	2,9
t: 0,90 (^{15})	t: 74 – 77°	95 *cal./g* (bei 20°)[1]		100 *cm*³ Ester lösen bei 20° 3 *cm*³ Wasser[1]	

n-Propylacetat, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Neutrale, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

D	*Kp*	V	F	W	Verd.-Z.
r: 0,910 ($^{0}_{4}$) 0,88 ($^{20}_{4}$) t: 0,89 ($^{20}_{4}$)	r: 101,5° t: 97 – 101°	80,29 *cal./g* (bei 100,42°)	r: — 14° t: — 12°	1 *Vol.* löst sich in 55 *Vol.* Wasser (20°) 100 *cm*³ Ester lösen bei 20° 2 *cm*³ Wasser	6.1

Isopropylacetat, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Neutrale, farblose Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch; ähnliche Eigenschaften wie Äthylacetat.

D	*Kp*	V	F	W	Verd.-Z.
t: 0,916 (^{0}) r: 0,87 ($^{20}_{4}$)	r: 90 – 93° t: 84 – 93°	etwa 85 *cal./g* (beim *Kp*)	r: + 4° t: 0°	Wenig löslich 100 *cm*³ Ester lösen bei 20° 2 *cm*³ Wasser[1]	4,2

n-Butylacetat, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Neutrale, wasserfreie, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Viel verwendetes Zaponlacklösungsmittel, in Mischung mit Butanol Ersatz für Amylacetat; es soll physiologisch unschädlicher sein als dieses. Im Handel ist eine 98 – 100%ige und eine 85%ige Ware (letztere mit 15% Butanol).

D	*Kp*	V	F	W	Verd.-Z.
r: 0,900 ($^{0}_{0}$) t: 0,879 ($^{20}_{4}$) (98 – 100%)	r: 125° t: 121 – 227° (98 – 100%)	73,9 *cal./g* (bei 124,2°)	r: + 24° t: + 25° (98 – 100%)	Löslich in Wasser (20°) im Verhältnis 1 : 110	11,8 (98 – 99%)
0,871 ($^{20}_{4}$) (85%)	110 – 132° (85%)	80 *cal./g* (bei 20°)[1]	+ 24° (85%)	100 *cm*³ Ester lösen bei 20° 1 *cm*³ Wasser[1]	12,5 (85%)

Isobutylacetat, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Neutrale, wasserfreie, angenehm riechende Flüssigkeit mit ähnlichen Eigenschaften wie n-Butylacetat. Im Handel ist ein 85%iges Produkt unter dem Namen Tamasol J (*I. G.*), das sich besonders zur Herstellung rasch trocknender Lacke eignen soll.

D	*Kp*	V	F	W	Verd.-Z.
r: 0,871 ($^{20}_{4}$) t: 0,85 ($^{20}_{4}$)	r: 116,5 – 117° t: 106 – 117°	73,76 *cal./g* (bei 115,47°)	t: + 18°	Löslich in Wasser (20°) im *Vol.*-Verhältnis 1 : 70 (etwa)	7,7

[1] V. MÜHLENDAHL, unveröffentlichte Mitteilung.

Amylacetat, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ [Isoamylacetat: $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$].

D	*Kp*	V	F	W	Verd.-Z.
r: 0,87 ($^{20}_{4}$) t: 0,87 ($_{15}$)	r: 142° t: 130–142° (gereinigt) 145–142° (technisch)	69 *cal./g* (bei 142°) 70 *cal./g* (bei 20°)[1]	r: +25° t: +28° (gereinigt) +23° (technisch)	Löslich in Wasser (20°) im *Vol.*-Verhältnis 1:320 100 *cm*³ Ester lösen bei 20° etwa 0,5 *cm*³ Wasser[1]	15 (etwa)

Klare, farblose, wasserfreie, neutrale Flüssigkeit von birnenartigem Geruch. Im Handel ist ein „gereinigtes" und ein „technisches" Produkt (letzteres mit 95–100% Gesamtestergehalt, berechnet auf Amylacetat). Verwendung: bei der Fabrikation von Lacken, insbesondere Zaponlack (bewirkt glattes, schleierfreies Auftrocknen des Überzugs), Films u. s. w. (vgl. Äthylacetat), als Zusatz zu Fruchtessenzen („Birnöl"), zur Schädlingsbekämpfung, in der Photometrie zur Speisung der HEFNER-Lampel, als Geruchskorrigens u. s. w.

In Tabelle 4 sind die für die Herstellung und Anwendung wichtigen azeotropen (konstant siedenden) Gemische von Essigsäureestern mit Wasser, mit Alkohol und mit Wasser und dem entsprechenden Alkohol zusammengestellt. Tabelle 5 bringt eine Übersicht über das Lösungsvermögen der Ester für verschiedene Harze u. s. w.

Tabelle 4. Azeotrope Gemische von Essigsäureestern mit Wasser und Alkoholen[2].

	Binäre azeotrope Gemische						Ternäre azeotrope Gemische			
	Ester – Wasser			Ester – Alkohol			Ester – Alkohol – Wasser			
	Zusammensetzung der Gemische in Prozenten		Siedepunkt des Gemisches	Zusammensetzung des Gemisches in Prozenten		Siedepunkt des Gemisches	Zusammensetzung des Gemisches in Prozenten			Siedepunkt des Gemisches
	Ester	Wasser		Ester	entsprechender Alkohol		Ester	entsprechender Alkohol	Wasser	
Methylacetat	96,5	3,5	56,5°	81,5	18,5	54°	–	–	–	–
Äthylacetat	91,4	8,6	70,5°	69,4	30,6	71,8°	83,2	9	7,8	70,3°
n-Propylacetat	86	14	82,4°	60	40	94,2°	59,5	19,5	21	82,2°
n-Butylacetat	71,3	28,7	90,2°	53	47	117,2°	35,3	27,4	37,3	89,4°
Isobutylacetat	83,4	16,6	87,4°	45	55	107,4°	46,5	23,1	30,4	86,8°
n-Amylacetat	59	41	95,2°	–	–	–	10,5	33,3	56,2	94,8°
Isoamylacetat	63,8	36,2	93,8°	3,6	96,4	95°	24	31,2	44,8	93,6°

Tabelle 5.

	Elemi	Kolophonium	Mastix	Kauri (Nüsse naturrein)	Sandarak	Schellack, gebleicht, klar	Dammar (C)	Kautschuk	Harzester	Nitrocellulose bzw. Celluloid	Acetylcellulose (acetonlöslich)
Methylacetat	u	l	z. T.*	l*	l	u*	u	u	l*	l	l
Äthylacetat	u	l	z. T.*	l*	l*	u	u	u	l	l	l
n-Propylacetat	u	l	l	l*	l*	u	u	u	l	l	u
Isopropylacetat	u	l	l	l*	l	u	u	u	l	l	u
n-Butylacetat 85%	l	l	l	l*	l*	u	z. T.*	u	l	l	u
n-Butylacetat 98–100%	l	l	l	l*	l*	u	z. T.*	u	l	l	u
Amylacetat (techn.)	l	l	l	l	l	z. T.*	z. T.*	u	l	l	u

Die Buchstaben „l" (löslich), „u" (unlöslich) und „z. T." beziehen sich auf die Löslichkeit von 1 Tl. Harz in 1 Tl. Lösungsmittel (ausgenommen Kautschuk) bei gewöhnlicher Temperatur oder mäßigem Erwärmen; nicht berücksichtigt sind die mehr oder weniger großen Mengen von unlöslichen Verunreinigungen bei Naturharzen. Ein Stern (*) besagt, daß beim Verdünnen Trübung oder Ausscheidung des Harzes erfolgt. – Die Angaben stammen aus der Schrift „Lösungsmittel" der *I. G.* und aus der Arbeit von DAVIDSON, *Ind. engin. Chem.* **81**, 671 [1926].

Beim Arbeiten mit Essigsäureestern in gewerblichen Räumen ist für gute Lüftung zu sorgen, da die Dämpfe, in größerer Konzentration längere Zeit eingeatmet,

[1] v. MÜHLENDAHL, unveröffentlichte Mitteilung.

[2] Die Daten stammen aus M. LECAT: La Tension de Vapeur des Mélanges de Liquides. L'Azéotropisme (Gent-Brüssel 1918), aus Arbeiten von HANNOTTE (*Bull. Soc. chim. Belg.* **35**, 85 [1926]), WADE (*Journ. chem. Soc. London* **87**, 1656 [1905]), WUYTS und BAILLEUX (*Bull. Soc. chim. Belg.* **29**, 55 [1920]) und O. FUCHS (*Chem.-Ztg.* **51**, 402 [1927]).

zu Gesundheitsstörungen Anlaß geben können[1]. Methyl- und Äthylacetatdämpfe bewirken in stärkeren Dosen Rauschzustände, bei weiterer Steigerung Narkose. Amylacetat soll bei längerem Einatmen Blutdrucksteigerung, erhöhte Herztätigkeit, Schwindel, starke Müdigkeit und Atembeschwerden erzeugen. Butylacetat wirkt angeblich weniger stark.

Eine wirksame Ventilation ist auch deshalb erforderlich, weil Gemische der Esterdämpfe, insbesondere der Dämpfe der niedriger siedenden Ester, von gewissen Konzentrationen an mit Luft in Berührung mit Flammen oder Funken explodieren können. — Über bactericide Wirkungen der Ester s. LOCKEMANN und ULRICH, *Desinfektion* **10**, 102, 118 [1925].

Analytisches[2]. Methyl- und Äthylacetat: Der Estergehalt wird ermittelt, indem man eine gewogene Menge (1–1,5 *g*) $^1/_2$–1^h mit *n*- (oder $^n/_2$-) alkoholhaltiger Lauge unter guter Rückflußkühlung erhitzt und nach dem Abkühlen die überschüssige Lauge mit *n*-Säure und Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. Zur Ermittlung des Alkoholgehaltes verseift man vorsichtig unter ständigem Schütteln und schwachem Erhitzen, destilliert den ursprünglich vorhandenen und den bei der Verseifung entstandenen Alkohol ab und bestimmt seine Menge in üblicher Weise, z. B. pyknometrisch oder refraktometrisch; die Differenz zwischen Gesamtalkohol und an Essigsäure gebundenem Alkohol gibt die Menge des ursprünglich vorhandenen freien Alkohols. Man kann bei Äthylacetat den „Gesamtalkohol" auch in der Weise ermitteln[3], daß man mit Bichromat und Schwefelsäure gebundenen und freien Alkohol zu Essigsäure oxydiert und nicht verbrauchtes Bichromat jodometrisch bestimmt.

Das *D. A. 6* gibt für die Reinheitsprüfung von Äther aceticus (*D* 0,896–0,900, *Kp* 74–77°) folgende Vorschriften: 10 *cm*³ Wasser dürfen bei kräftigem Schütteln mit 10 *cm*³ Essigäther höchstens um 1 *cm*³ zunehmen (unzulässige Menge Alkohol!). Beim Überschichten von 5 *cm*³ Schwefelsäure mit 5 *cm*³ Essigäther soll sich innerhalb $^1/_4$^{h} zwischen beiden Flüssigkeiten keine gefärbte Zone bilden.

Schüttelprobe mit Chlorcalciumlösung (Prüfung auf Alkohol und Wasser): Werden 25 *cm*³ Essigäther mit 25 *cm*³ gesättigter Chlorcalciumlösung 1' kräftig durchgeschüttelt, so darf keine merkliche Zunahme des Volumens der $CaCl_2$-Lösung erfolgen. — Absolut wasser- und alkoholfreier Essigäther muß in allen Verhältnissen ohne Trübung mit Schwefelkohlenstoff mischbar sein, sich klar in Paraffinöl lösen und nach halbstündiger Berührung mit metallischem Natrium klar bleiben.

Amylacetat (BANNOW, *Wagner J.* **1893**, 154; ZIMMER, *Kunststoffe* **3**, 323 [1913]): Durch die Siedeanalyse kann man sich über die Zusammensetzung des außer Isoamylacetat noch isomere und homologe Ester sowie Alkohole enthaltenden technischen Produktes informieren. Zur genauen Analyse ermittelt man die Verseifungszahl, indem man 5 *g* Substanz mit 50 *cm*³ *n*-Kalilauge in Gegenwart von reinem Alkohol 1^h am Rückflußkühler erhitzt und die überschüssige Lauge aus dem abgekühlten, mit Phenolphthalein versetzten Kolbeninhalt mit *n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Zur Prüfung auf Alkohol schüttelt man 25 *cm*³ Amylacetat mit 25 *cm*³ gesättigter Chlorcalciumlösung; das Volumen der $CaCl_2$-Lösung soll nach vollständiger Trennung der beiden Schichten höchstens um 1 *cm*³ zunehmen. In alkoholischen Lösungen (z. B. Birnenäther) läßt sich der Amylacetatgehalt durch Ausschütteln des Alkohols mit einer mehrfachen Menge $CaCl_2$-Lösung mit einiger Genauigkeit ermitteln. Beim Ausschütteln mit einer 20%igen Natriumchloridlösung werden Alkohol und Aceton gelöst, während Amylpräparate, Essigäther (und ev. Benzin) sich als ölige Schicht abscheiden.

Prüfung auf Wassergehalt: Beim Schütteln mit der 10fachen Menge Benzol, Chloroform, Petroläther oder Paraffinöl muß glatte Lösung ohne Trübung erfolgen.

Zur Prüfung auf Benzin mischt man Amylacetat unter Kühlung und Umschwenken (nicht Schütteln) mit dem 1$^1/_2$fachen Volum Schwefelsäure (1,80). Bleibt die Lösung klar, so ist Benzin nicht oder nur in Mengen bis zu 5% vorhanden (HÄMMELMANN, *Farben-Ztg.* 18, 2594 [1913]; WOLFF, *Farben-Ztg.* **16**, 2056 [1911]; **18**, 857 [1913]; WOLFF und ROSUMOFF, *Farben-Ztg.* 18, 2641 [1913]).

Genaue Qualitätsanforderungen für Essigsäureester enthalten die „Specifications" der „British Engineering Standards Association"; sie sind insbesondere im Hinblick auf die Eignung dieser Ester zur Herstellung von Flugzeuglacken aufgestellt. Einen Auszug aus diesen Vorschriften gibt die folgende Tabelle:

	Methylacetat	Äthylacetat	Butylacetat	Amylacetat
Bezeichnung der „Specification"	D. 13	D. 19	2 D. 4	2 D. 3
Datum	Dez. 1917	Mai 1918	Nov. 1920	Nov. 1920
Spez. Gew.	0,920–0,942	0,890–0,905	0,875–0,880	0,870–0,875
Siedegrenzen: 95% zwischen	55 u. 68°	70 u. 80°	110 u. 130°	125 u. 145°
Rückstand beim Verdampfen nicht mehr als	0,01 %	0,01 %	0,01 %	0,01 %
Acidität, berechnet auf Essigsäure, nicht mehr als	0,1 %	0,1 %	0,01 %	0,01 %
Estergehalt nicht weniger als	80 %	90 %	87,5 %	90 %

[1] Vgl. BEYTHIEN, *Farben-Ztg.* **32**, 567 [1926]; *Farbe und Lack* **1926**, 185; EBERT, *Pharmaz. Ztg.* **73**, 854 [1928]. — Bei der Beurteilung der Schädlichkeit der Dämpfe von Estern in Lacken u. s. w. wird häufig deren verhältnismäßig viel schädlicherer Gehalt an Benzol übersehen.

[2] Siehe auch *Lunge-Berl* **3**, S. 1113–1115. — Über Esterbestimmung in künstlichen Riechstoffen s. BEYER, *Journ. Ind. engin. Chem.* **14**, 324 [1922].

[3] Vgl. SZEREBÉNY, *Chem.-Ztg.* **1913** Rep., S. 490.

Wirtschaftliches. Produktionsziffern sind nur für die Vereinigten Staaten von Nordamerika bekannt:

	Äthylacetat in Tonnen	Butylacetat in Tonnen	Amylacetat in Tonnen
1921	2 400	–	290
1922	7 300	1 100	770
1923	11 700	800	1450
1924	12 300	3 200	690
1925	12 100	4 500	600
1926	19 700	4 100	1220
1927	22 800	12 000	1200

G. Bugge.

Essigsäureanhydrid, Acetanhydrid, $(CH_3 \cdot CO)_2O$. Wasserklare, scharf riechende Flüssigkeit. D_4^0 1,099, D_4^{15} 1,085; *Schmelzp.* $-73^0 \cdot Kp_{760}$ $139{,}5^0$, Kp_{15} $44{,}6^0$. Verdampfungswärme 119 *cal./g* (18,5°); spezifische Wärme 0,434 (23–122°). Dampfdruck: BECKMANN und LIESCHE, *Ztschr. physikal. Chem.* 88, 419 [1914]. 100 *g* Anhydrid lösen bei 15° etwa 2,7 *g* Wasser[1], 100 Tl. Wasser lösen bei 20° 12 Tl. Anhydrid. Allmählich setzt sich Anhydrid mit Wasser zu Essigsäure um, wobei die Geschwindigkeit dieser Reaktion mit der Menge des Wassers und mit steigender Temperatur wächst. In 6^h sind bei 19° bei Anwendung gleicher Mengen Wasser

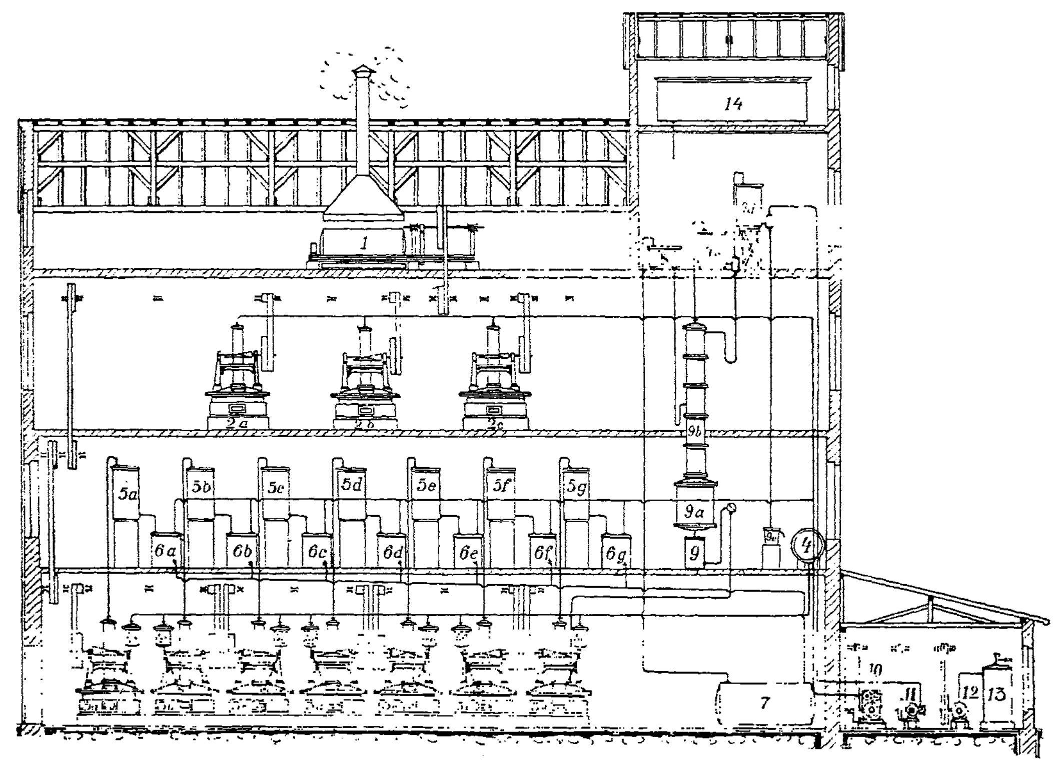


Abb. 345. Essigsäureanhydridanlage von F. H. MEYER, Hannover-Hainholz.

1 Walzentrockner zur Herstellung von vorgetrockneten Acetaten; *2a–2c* unter Vakuum arbeitende Fertigtrockner zur Herstellung wasserfreier Acetate; *3a—3g* Zersetzungsapparate zur Herstellung von Rohessigsäureanhydrid aus wasserfreien Acetaten und Sulfurylchlorid, unter Vakuum arbeitend; *4* Vorratsgefäß für Sulfurylchlorid; *4a–4g* Meßgefäße für die Messung von Sulfurylchlorid; *5a–5g* Kühler zum Kühlen des Rohessigsäureanhydrids; *6a–6g* Vorlagen zum Auffangen des Rohessigsäureanhydrids; *7* Vorratsgefäß für Rohanhydrid; *8* Hochreservoir für Rohanhydrid; *9–9e* kontinuierlich arbeitender Vakuumrektifikationsapparat zur Rektifikation des Rohanhydrids; *10–11* Vakuumpumpen; *12* Luftkompressor; *13* Luftreservoir; *14* Hochreservoir für Kühlwasser.

[1] ORTON und JONES, *Journ. chem. Soc. London* **101**, 1708 [1912].

und Anhydrid 50% des Anhydrids in Essigsäure übergegangen[1]. Mischbarkeit mit CS_2, Cyclohexan u. s. w.: *Journ. chem. Soc. London* **1928**, 1177.

Darstellung. Für die technische Gewinnung kommen im wesentlichen folgende Verfahren in Betracht:

1. Behandlung von Acetaten (oder unter Umständen auch Essigsäure) mit Säurechloriden oder ähnlichen, sich mit Wasser leicht umsetzenden Stoffen (z. B. Phosphoroxychlorid, Schwefelchlorür, Sulfurylchlorid, Chlorsulfonsäure, Phosgen u. s. w.);
2. Spaltung von Äthylidendiacetat, $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot CH_3$;
3. Erhitzen von Essigsäuredampf auf hohe Temperaturen.

1. Für die Darstellung von Essigsäureanhydrid nach 1. kommt praktisch nur Natriumacetat als Ausgangsmaterial in Frage, u. zw. in wasserfreier, möglichst feinpulveriger Form (beim Trocknen bei 140° soll nicht mehr als 0,1% Feuchtigkeit abgegeben werden). Man erhält ein geeignetes Natriumacetat z. B. durch allmähliches Entwässern des krystallisierten Salzes im Vakuum unter ständigem Umrühren in gußeisernen, mit indirektem Dampf beheizten Blasen oder auch durch Umsetzung von wasserfreien Essigsäureestern mit wasserfreiem Natriumhydroxyd in Gegenwart oder Abwesenheit von Alkohol oder durch Verseifung der Ester mit Carbonaten in Gegenwart von wenig Wasser bei erhöhten Temperaturen, zweckmäßig unter Druck nach *D. R. P.* 463 829 [1925], 472 123 [1926] und 472 124 [1926]; *A. P.* 1 645 265 [1927], 1 648 516 [1927]; *F. P.* 625 561 [1926] der HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A.-G.

Tabelle 1. Aus Acetaten (oder Essigsäure) und mit Wasser reagierenden Stoffen.

Agfa	*D. R. P.* 244 602 [1909] *E. P.* 23924 [1910] *F. P.* 421 249 [1910]	Acetate und SO_2Cl_2 Gegenwart von Säureanhydriden
"	*D. R. P.* 273 101 [1912]	Acetate, *S-Cl*-Verbindungen und Cl_2
BASF	*D. R. P.* 146 690 [1902] *A. P.* 752 947 *F. P.* 328 120 [1902]	Acetate und Salze von Chlorsulfonsäuren
W. BEATTY	*D. R. P.* 290 702 [1912] *A. P.* 1 113 927 [1913]	Acetate, $COCl_2$ und *S-Cl*-Verbg.; s. auch *Belg. P.* 252 593 [1913]; *E. P.* 18823 [1912]; *F. P.* 447 647
A. BOAKE, ROBERTS & CO.	*E. P.* 128 282 [1917]	Acetate, *P* und Cl_2
"	*A. P.* 1 326 040 [1919] *E. P.* 130 399 [1918]	Acetate, SO_2 und Cl_2; Gegenwart geringer Mengen organischer Stoffe
Heyden	*D. R. P.* 123 052 [1900]	Acetate und Chloride organischer Sulfosäuren
"	*D. R. P.* 358 774 [1914] *Ung. P.* 78245	Acetate, SO_3 und SO_2Cl_2
"	*D. R. P.* 372 716 [1914] *Ung. P.* 78246	Acetate und *S-Cl*-Verbindungen
CHEMISCHE FABRIK VORM. HOFMANN & SCHOETENSACK	*D. R. P.* 29669 [1884]	Acetate und $COCl_2$
Consortium	*A. P.* 944 372 [1909]	Acetate und $SiCl_4$
"	*D. R. P.* 394 730 [1921]	Essigsäure und $SiCl_4$
DEUTSCHE CELLULOIDFABRIK, Eilenburg	*D. R. P.* 287 649 [1913] *A. P.* 1 153 402 [1915]	Acetate und *N-O*-Verbindungen; s. auch *F. P.* 468 963 [1913]; *Ital. P.* 141 126; *Luxbg. P.* 10583, *Ö. P.* 70783 [1915]
H. DREYFUS	*F. P.* 448 342 [1913] u. *Zus.-P.* 17674 [1913]	Anhydrid und Essigsäure aus *Na*-Acetat und SO_3 (oder Chlorsulfonsäure)

[1] MENSCHUTKIN und WASSILJEW, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **21**, 192 [1889]; LUMIÈRE und BARBIER, *Bull. Soc. chim. France* [3] **33**, 783 [1905]; **35**, 625 [1906]; weitere Literatur über Hydratisierung: SKRABAL, *Monatsh. Chem.* **43**, 493 [1922]; SZABO, *Ztschr. physikal. Chem.* **122**, 405 [1926]; OLIVIER und BERGER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **46**, 609 [1927].

H. DREYFUS	*A. P.* 1 283 115 [1918] *A. P.* 1 338 979 [1921]	Acetate und SO_3; s. auch *E. P.* 17920 [1915] *E. P.* 130 660 [1918]; *F. P.* 461 539 [1913]; *F. P.* 461 540 [1913]
"	*A. P.* 1 368 789 [1921]	Acetate und Pyrosulfate; s. auch *A. P.* 1 430 304 [1922]; *E. P.* 136 574 [1919]; *F. P.* 478 951 [1916]; *Schw. P.* 93809 [1914]
"	*E. P.* 100 450 [1916] *E. P.* 100 452 [1916]	Acetate und *S-Cl*-Verbindungen
THE DOW CHEM. CO.	*A. P.* 1 403 920 [1922] *A. P.* 1 403 921 [1922]	Acetate und *S-Cl*-Verbindungen
Bayer	*D. R. P.* 127 350 [1900] *A. P.* 683 464 [1900]	Acetate, SO_2 und Cl_2; s. auch *E. P.* 21560 [1900]; *F. P.* 305 696 [1900]
M. L. B. (MÖST & SCHIRMER)	*D. R. P.* 210 805 [1907]	Acetate, SO_2 und Cl_2
"	*A. P.* 1 337 253 [1920] *Schw. P.* 75048 [1917] *Schw. P.* 76866 [1918]	Acetate und *N-O*-Verbindungen
"	*D. R. P.* 396 696 [1920] *D. R. P.* 411 519 [1922]	Essigsäure und $CH_3 \cdot COCl$ oder $SOCl_2$ oder *P-Cl*-Verbindungen
GENERAL CHEM. CO.	*D. R. P.* 283 163 [1910] *A. P.* 1 195 227 [1916]	Acetate, Halogene und Thiosulfate; s. auch *E. P.* 5939 [1910]; *F. P.* 417 710 [1910]
TH. GOLDSCHMIDT A. G.	*D. R. P.* 222 236 [1908] *D. R. P.* 241 898 [1910]	Acetate, *S* und Cl_2; s. auch *A. P.* 1 195 205 [1916]; *F. P.* 407 046 [1909]
I. G.	*E. P.* 289 959 [1927] *F. P.* 630 424 [1927]	Acetate und Chloride von *Si*, *Ti*, *Sn*
"	*Schw. P.* 127 520 [1927] *Tschech. P.* 25289 [1928]	*Na*-Acetat und *Si*-, *Ti*- oder *Sn*-Chlorid in Gegenwart von Essigsäure
E. JACOBSEN	*D. R. P.* 11494 [1879] *D. R. P.* 13127 [1880]	Zinkacetat und Benzotrichlorid
H. KESSLER	*D. R. P.* 132 605 [1900] *F. P.* 315 938 [1901]	Acetate und S_2Cl_2
S. MURASAKI u. a.	*Jap. P.* 38041 [1921]	Acetate, *S*, Cl_2 und O_2
N. V. FABRIEK VAN CHEMISCHE PRODUCTEN	*D. R. P.* 286 872 [1913] *E. P.* 12042 [1913] *F. P.* 461 540 [1913]	Erhitzen von Salzen mit Schwefelsäure-Essigsäure-Anhydrid; s. auch *Holl. P.* 2484; *Schw. P.* 65019 [1913]
S. OCHI u. a.	*Jap. P.* 39490 [1921]	Acetate und S_2Cl_2
A. VAN PESKI	*A. P.* 1 136 630 [1915]	Acetate und *Na*-Acetylsulfat
C. RUZICKA	*E. P.* 283 781 [1927]	Essigsäure und SO_3
SANKYO CO. LTD.	*Jap. P.* 30650 [1915]	Acetate, Cl_2 und *P*
SOCIÉTÉ ANONYME L'OYONNITHE	*F. P.* 420 346 [1910]	Acetate und Acetylchlorid
"	*F. P.* 442 738 [1911]	Acetaldehyd und Cl_2O
R. SOMMER	*D. R. P.* 171 146 [1905]	Acetate und SiF_4; s. auch *A. P.* 806 932 [1905]; *E. P.* 11058 [1905]; *F. P.* 354 742
UNITED ALKALI CO.	*E. P.* 137 701 [1919]	Acetate und $COCl_2$
VEREIN FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE	*D. R. P.* 63593 [1891]	Acetate und SO_2Cl_2
"	*D. R. P.* 161 882 [1902] *D. R. P.* 163 103 [1902]	Gemische von Alkali- und Erdalkali-Acetaten und SO_2Cl_2 oder $COCl_2$ oder $POCl_3$ oder SO_2 und Cl_2; s. auch *D. R. P.* 167 304 [1902]; *D. R. P.* 171 787 [1904]
DR. A. WACKER G. M. B. H.	*D. R. P.* 368 340 [1920] *E. P.* 165 747 [1921] *F. P.* 537 705 [1921]	Acetate und in der Seitenkette chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe; s. auch *Schw. P.* 97635 [1921]
"	*A. P.* 1 590 097 [1926] *Can. P.* 245 985 [1925]	Essigsäure, *S* und Cl_2; s. auch *E. P.* 211 167 [1924]; *F. P.* 575 853 [1924]
"	*D. R. P.* 372 528 [1920] *E. P.* 165 747 [1920]	Acetate, Acetaldehyd und Cl_2

Von den in Tabelle 1 zusammengestellten patentierten Verfahren dürfte die weiteste Anwendung das Sulfurylchlorid-Verfahren haben, das nach den Gleichungen

$$2\,CH_3 \cdot CO_2Na + SO_2Cl_2 = 2\,CH_3 \cdot COCl + Na_2SO_4;$$
$$CH_3 \cdot COCl + CH_3 \cdot CO_2Na = (CH_3 \cdot CO)_2O + NaCl,$$

also über Acetylchlorid, zum Anhydrid führt. Man wendet gewöhnlich Natriumacetat im Überschuß an. Das Sulfurylchlorid (*D* 1,675) soll zu etwa 92 *Vol-%* bis 68–69,5° übergehen; Vorlauf bei 56–68° etwa 5%. Die Ausbeute beträgt 95% und mehr der Theorie (bezogen auf Essigsäure im Natriumacetat).

Abb. 345 stellt eine von F. H. MEYER, Hannover-Hainholz, eingerichtete Anlage dar, Abb. 346 eine Apparatur nach HÄUSLER und MC LANG. Nach HÄUSLER und MC LANG[1] wird folgendermaßen gearbeitet:

Das Natriumacetat wird im Lösekessel *3*, der durch Kühlwasserbehälter *27* gespeist wird, in Wasser gelöst. Man läßt es dann heiß in die Trockner *4* einlaufen, in denen es unter allmählicher Temperatursteigerung (bis auf 120–130°), zuletzt im Vakuum, entwässert wird. Läßt der Ablauf an Destillat (Wasser) unter dem zugehörigen Kühler *5* in der Laterne *6* nach, so werden die Trockner ausgeleert. Hierfür läßt man durch *6* Luft eintreten und öffnet die Schieber *7*. Das so erhaltene feinschuppige wasserfreie Acetat wird erst in die Eisenblechgefäße *8* und von da in die Umsetzungsgefäße *9* eingeführt, die mit Spezialrührwerk *13* und Sicherheitsvorrichtung *19* zur Überprüfung des Rührers und Feststellung der Kraftleistung ausgestattet sind. Mittels Meßvorrichtung wird das den Lagerkesseln entnommene Sulfurylchlorid in die Vorratsbehälter *12* abgefüllt und aus diesen unter stetem Rühren bei guter Kühlung zum Acetat zugegeben. Je nach Kühltemperatur und Auftreten von SO_2 an den Öffnungen der Kühlschlangen *14* wird in *9* Chlorgas eingeleitet, dessen Strömungsgeschwindigkeit durch die Zugmesser *17* geregelt wird. Nach Beendigung der Reaktion wird mit hochgespanntem Dampf angeheizt und das Anhydrid unter einem Vakuum von 50–80 *mm Hg*, das mittels Pumpe unter Zwischenschaltung von Waschkolonnen erzeugt wird, abdestilliert, wobei es die Schaulaternen *15* durchfließt. Aus den Vorlagen *16* gelangt das Anhydrid in die Montejus *18* und von dort zur Reindestillation in die Destillierblasen. Bei der Vakuumrektifikation mittels Kolonne wird ein Vorlauf von *Cl*- und SO_2-haltigem Eisessig, dann reiner Eisessig mit steigendem Anhydridgehalt und schließlich als Hauptprodukt und Mittellauf ein 93%iges wasserhelles Anhydrid erhalten. Ausbeuten: 96–98%.

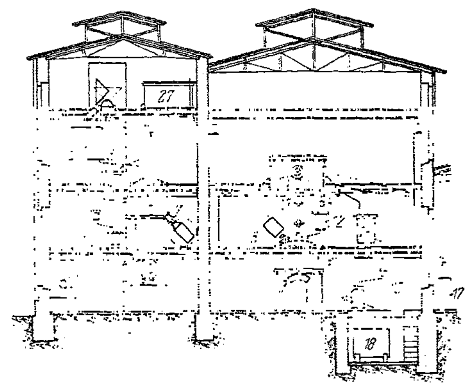


Abb. 346. Essigsäureanhydridanlage (Trockner für Natriumacetat und Zersetzer) der DR. C. O. GASSNER G. M. B. H., Berlin.

Die Verbesserung in der Arbeitsweise von GASSNER besteht in dem Einleiten von Chlor in einem gewissen Stadium der Reaktion, wodurch das durch Dissoziation aus dem Sulfurylchlorid entstehende SO_2 wieder in SO_2Cl_2 übergeführt und nutzbar gemacht wird. Anscheinend macht SO_2 aus dem Natriumacetat Essigsäure frei, die dann zur Bildung von größeren Mengen von Nebenprodukten Veranlassung gibt.

Nach PORTER (*Chem. Trade Journ.* **68**, 206 [1921]; vgl. auch CAPPELLI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **1921**, 356 sowie E. FRITZMANN, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, II 2548, der eingehende Angaben über Mengenverhältnisse macht) kann die Umsetzung zwischen Natriumacetat und Schwefelchlorür (*D. R. P.* 222 236 und 241 898 von TH. GOLDSCHMIDT) sowohl unter Kühlung und langsamem Steigen der Temperatur wie auch ohne Kühlung ausgeführt werden. Im letzteren Falle ist die Reaktion in kürzerer Zeit beendet, aber auf Kosten der Ausbeute:

$$8\,CH_3 \cdot CO_2Na + S + 6\,Cl = 6\,NaCl + Na_2SO_4 + 4\,(CH_3 \cdot CO)_2O.$$

PORTER schlägt auch die Verwendung von p-Toluolsulfochlorid, einem Nebenprodukt der Saccharinfabrikation (Bd. **II**, 246), an Stelle von Schwefelchlorür vor. Zur Reinigung des Anhydrids wird dieses im geschlossenen Behälter mit Rührer mit wasserfreiem Natriumacetat behandelt und nach dem Absitzenlassen des Salzes mit Kupferoxyd im Vakuum destilliert. Von ORNSTEIN und HOOKER ELECTRO-

[1] Vgl. Prospekt der Firma DR. C. O. GASSNER, G. M. B. H., Berlin, sowie *Chem. Trade Journ.* **79**, 787 [1925].

CHEMICAL Co. (*A. P.* 1 069 168 [1913]) wurde vorgeschlagen, das Rohanhydrid mit 0,25 – 1% rauchender Salpetersäure oder mit ozonisierter Luft zu reinigen.

Nach dem Verfahren von BEATTY und MC LANG bzw. TERLINCK (vgl. HAUNSCHILD, *Chem. Trade Journ.* **80**, 661 [1926]; TERLINCK, ebenda **81**, 106, 166 [1927]; ferner MC LANG, *D. R. P.* 404 696 [1923]) wird sowohl bei der Entwässerung des Natriumacetats wie bei der Darstellung des Anhydrids aus dem wasserfreien Salz Petroleum als Verdünnungsmittel bzw. wärmeübertragendes Medium angewandt. Beide Reaktionen werden in einer und derselben Apparatur – ohne Vakuum – ausgeführt. Das Verfahren hat folgende Vorteile: die Wasserfreiheit des Acetats ist, da eine Aufbewahrung nicht in Frage kommt, vollkommen; es wird eine vorzügliche Durchmischung der reagierenden Stoffe mit einem geringen Kraftaufwand für Rühren erzielt; örtliche Überhitzungen werden vermieden, und das Herausdestillieren des gebildeten Anhydrids erfordert kein längeres Erhitzen, als es bei den üblichen Verfahren notwendig ist, bei denen ein Teil des Anhydrids in dem gleichzeitig entstehenden Natriumchlorid-Natriumsulfat-Gemisch eingeschlossen und festgehalten wird. Das Verdünnungsmittel kehrt wieder in den Reaktionsbehälter zurück. Die Anhydridausbeute beträgt 96% d. Th.; das Produkt ist fast chemisch rein, völlig frei von Chlor und Metallen und kann ohne weitere Reinigung zur Darstellung von pharmazeutischen Präparaten, wie Aspirin, verwandt werden.

2. Die Herstellung von Anhydrid aus Äthylidendiacetat verläuft nach der Gleichung:

$$(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot CH_3 = (CH_3 \cdot CO)_2O + CH_3 \cdot CHO,$$

d. h. es entstehen aus 1 *Mol.* Äthylidendiacetat 1 *Mol.* Anhydrid und 1 *Mol.* Acetaldehyd. Zur Ausführung dieser Reaktion wird Äthylidendiacetat auf Temperaturen oberhalb seines Siedepunktes, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, erhitzt[1]. Bei den erforderlichen hohen Temperaturen tritt störend die Bildung erheblicher Mengen von teerigen Stoffen auf, die man durch Arbeiten bei niedriger Temperatur – in Gegenwart von Zink[2], Zinkchlorid[3], Säuren oder sauren Salzen[4] (auch SO_2 oder SO_3) – vermeiden kann. Auch das Arbeiten unter vermindertem Druck in Gegenwart von Kontaktsubstanzen ist vorgeschlagen worden[5]; die Ausbeuten sind dann fast quantitativ, Verharzungen treten nicht auf, und die Kontaktstoffe behalten ihre Wirksamkeit.

Äthylidendiacetat (*Kp* 169°, *Schmelzp.* 18,9°, D_{12} 1,06) kann dargestellt werden durch Einwirkung von Acetylen auf Essigsäure bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen in Gegenwart von Quecksilbersalzen, gegebenenfalls in Gegenwart von anderen die Reaktion günstig beeinflussenden Substanzen, insbesondere Säuren oder sauren Salzen[6].

$$C_2H_2 + 2\,CH_3 \cdot CO_2H = (CH_3 \cdot CO_2)_2 \cdot CH \cdot CH_3.$$

[1] BOSNISCHE ELEKTRIZITÄTS A.-G., *D. R. P.* 284 996 [1914]; *A. P.* 1 152 098 [1915]; *E. P.* 23190 [1914]; *Ö. P.* 73613 [1916]; *Ung. P.* 77084 [1915].

[2] *Bayer, D. R. P.* 360 325 [1919].

[3] SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE, *D. R. P.* 451 533 [1924]; *A. P.* 1 579 248 [1926]; *E. P.* 238 825 [1925]; *F. P.* 600 741 [1924]; *Schw. P.* 113 916 [1925].

[4] *Consortium, D. R. P.* 391 674 [1921]; SKIRROW bzw. SHAWINIGAN LARORATORIES LTD., *A. P.* 1 429 650 [1922]; *Can. P.* 228 126 [1923]; SHAWINIGAN WATER AND POWER CO., *D. R. P.* 408 416 [1922]; *Schw. P.* 100 178 [1922]; MARSHALL und SHAW bzw. CANADIAN ELECTRO PRODUCTS CO., *A. P.* 1 578 454 [1926]; *Can. P.* 217 576 [1922]; SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE, *A. P.* 1 298 356 [1919]; *E. P.* 131 399 [1918]; *Ö. P.* 85294 [1918].

[5] SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE, *D. R. P.* 346 236 [1917]; *A. P.* 1 306 963 [1919]; *E. P.* 110 906 [1917]; *F. P.* 486 591 [1918]; *Schw. P.* 78106 [1918].

[6] *Griesheim, D. R. P.* 271 381 [1912]; *A. P.* 1 084 581 [1914]; *E. P.* 14246 [1913]; *F. P.* 461 223 [1913]; *Consortium, E. P.* 231 841 [1925]; *F. P.* 594 219 [1925]; SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE, *D. R. P.* 322 746 [1917]; *A. P.* 1 304 989 [1919]; *E. P.* 112 766 [1917]; *F. P.* 487 403 [1916]; *D. R. P.* 334 554 [1917]; *A. P.* 1 306 964 [1919]; *E. P.* 112 765 [1917]; *F. P.* 487 402 [1916]; *D. R. P.* 350 364 [1917]; *A. P.* 1 351 990 [1920]; *F. P.* 24661 [1920]; *D. R. P.* 453 021 [1925], 455 583 [1925]; *E. P.* 252 632 [1925], 252 640 [1926]; *F. P.* 611 878 [1925]; *Schw. P.* 116 587 [1925], 116 638 [1925]); MARSHALL und SHAW, bzw. CANADIAN ELECTRO PRODUCTS CO., *A. P.* 1 450 982 [1923].

Dabei ist es wesentlich, in völlig wasserfreiem Medium zu arbeiten, was durch Zusatz einer geringen Menge Essigsäureanhydrid erzielt werden kann (*D. R. P.* 453 021 [1925] der SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE).

Die Reaktion kann auch bei höheren Temperaturen, unter Anwendung von Essigsäuredampf, in Gegenwart von Katalysatoren ausgeführt werden[1]. Bei der Einwirkung von Acetylen auf Essigsäure in Gegenwart von Quecksilberkatalysatoren wird neben Äthylidendiacetat eine mehr oder weniger große Menge Vinylacetat gebildet. Die Reaktion läßt sich auch in der Richtung lenken, daß Vinylacetat zum Hauptprodukt wird:

$$C_2H_2 + CH_3 \cdot CO_2H \rightarrow CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH : CH_2.$$

Behandelt man Vinylacetat in Gegenwart von Katalysatoren, wie SO_2, SO_3, Schwefelsäure, Bisulfat oder Thionylchlorid, mit Essigsäure, z. B. derart, daß äquimolekulare Mengen der beiden Stoffe miteinander bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck erhitzt werden, so erhält man Äthylidendiacetat[2]:

$$CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH : CH_2 + CH_3 \cdot CO_2H = (CH_3 \cdot CO_2)_2CH \cdot CH_3.$$

Man soll auch in einer Reaktion

$$C_2H_2 + 2\,CH_3 \cdot CO_2H = (CH_3 \cdot CO)_2O + CH_3 \cdot COH$$

vom Acetylen zum Essigsäureanhydrid gelangen können[3], indem man, vorteilhaft unter Druck, Acetylen in Gegenwart von feinverteiltem Quecksilbersalz bei Temperaturen zwischen 60 und 200° auf Essigsäure einwirken läßt. Vom überschüssigen Acetylen mitgeführte Essigsäure und bei der Reaktion gebildeter Acetaldehyd werden getrennt kondensiert.

Andere Verfahren[4] zur Darstellung von Essigsäureanhydrid gehen vom Keten aus, das sich beim Einleiten in Eisessig quantitativ mit Essigsäure zum Anhydrid umsetzt:

$$CH_2 : CO + CH_3 \cdot CO_2H = (CH_3 \cdot CO)_2O.$$

Keten (*Kp* −56°) kann durch Überleiten von Acetondampf über Katalysatoren[5] bei etwa 580° oder angeblich auch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei 200—300° und 50—150 *Atm.* Druck[6] erhalten werden. Es soll neben Essigsäure und anderen organischen Stoffen auch aus Acetaldehyd entstehen, wenn man diesen bei 150—300° in Dampfform über Nickel oder andere Katalysatoren leitet[7].

Ein wohl nicht sehr aussichtsreiches Verfahren zur Darstellung von Anhydrid aus Aceton durch Überleiten der Dämpfe im Gemisch mit überschüssigem Kohlendioxyd über Katalysatoren, z. B. Mangancarbonat, bei Temperaturen von 250—450°, vorzugsweise unter Druck, ist der BRITISH CELANESE LTD. und BADER (*E. P.* 237 302 [1924]; *F. P.* 596 059 [1925]) patentiert worden.

3. Von erheblicher technischer Bedeutung scheinen die Verfahren der Anhydridgewinnung zu sein, die auf der thermischen Umsetzung von Essigsäuredampf in Gegenwart von Katalysatoren beruhen (vgl. Tabelle 2).

[1] *Consortium, D. R. P.* 403 784 [1921]; *E. P.* 182 112 [1922]; *F. P.* 553 076 [1922]; PLAUSON, *A. P.* 1 425 130 [1922]; *E. P.* 156 117 [1920].

[2] *Griesheim, D. R. P.* 313 696 [1915]; SKIRROW und DICK bzw. SHAWINIGAN LABORATORIES LTD., *A. P.* 1 449 918 [1923]; *Can. P.* 228 127 [1923].

[3] MATHESON und GRATTAN bzw. SHAWINIGAN LABORATORIES LTD., *A. P.* 1 425 500 [1922]; *Can. P.* 217 575 [1922]; vgl. auch BOITEAU, *F. P.* 478 828 [1913]; *E. P.* 15754 [1914] und 15919 [1914].

[4] *Consortium, D. R. P.* 403 863 [1922]; DREYFUS, *E. P.* 262 364 [1925]; *F. P.* 617 428 [1926] KETOID Co., *Can. P.* 257 831 [1926]; *E. P.* 237 575 [1925]; *Schw. P.* 118 227 [1925].

[5] KETOID Co., *F. P.* 602 558 [1925]; vgl. auch HURD und TALLYN, *Journ. Amer. chem. Soc.* 47, 1427 [1925].

[6] DREYFUS, *F. P.* 617 428 [1926]; *E. P.* 262 364 [1925]; vgl. auch DREYFUS, *F. P.* 617 433 [1926].

[7] DREYFUS, *F. P.* 617 434 [1926]; *E. P.* 273 622 [1925].

Tabelle 2. Thermische Behandlung von Essigsäuredämpfen.

Consortium	*D. R. P.* 408 715 [1922] *A. P.* 1 570 514 [1926] *E. P.* 194 719 [1923] *F. P.* 563 452 [1923]	Unter 800°; Ausschaltung schädlicher Stoffe; rasche Abkühlung der Reaktionsdämpfe (ev. Einspritzen indifferenter Flüssigkeiten); s. auch *Schw. P.* 101 168 [1923] und *Ö. P.* 99677 [1924]
„	*D. R. P.* 410 363 [1922] *A. P.* 1 570 514 [1926] *F. P.* 563 452 [1923]	Gegenwart von Phosphaten der Elemente der 2. und 3. Gruppe; s. auch *Schw. P.* 101 168 [1923]
„	*D. R. P.* 411 106 [1922]	Trennung von Anhydrid, Essigsäure und Wasser durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck, ev. nach Zusatz von Alkaliacetat
„	*D. R. P.* 417 731 [1924] *A. P.* 1 636 701 [1927] *E. P.* 230 063 [1925]	Gegenwart von Alkaliphosphaten; gegebenenfalls als Schmelze; über 700°
„	*D. R. P.* 442 256 [1925]	Apparatur aus gebrannter Kohle oder Graphit; elektrische Heizung
„	*E. P.* 272 923 [1927] *F. P.* 634 466 [1927]	400–800°; Apparatur aus widerstandsfähigem Material; vgl. auch *Schw. P.* 129 582 [1927]
„	*E. P.* 272 951 [1927] *F. P.* 635 248 [1927]	Essigsäuredampf von 400–800°; Gegenwart von Katalysatoren; Apparaturmaterial; s. auch *Schw. P.* 127 521 [1927]
„	*E. P.* 279 070 [1927]	Gegenwart geringer Mengen schwacher anorganischer Säuren in Gasform
H. Dreyfus	*E. P.* 257 968 [1925] *F. P.* 613 841 [1926]	Gegenwart wasserbindender Stoffe; 200–1000°
„	*E. P.* 256 663 [1925] *F. P.* 617 704 [1926]	Fraktionierte Kondensation der Reaktionsprodukte; verminderter Druck
„	*E. P.* 256 664 [1925] *F. P.* 617 705 [1926]	Katalysatoren, die bei hohen Temperaturen Aceton bilden, bei verhältnismäßig niederen Temp.
„	*E. P.* 280 972 [1926]	100–400°; Ggw. von Phosphorsäuren
„	*E. P.* 279 916 [1926]	Fraktionierte Kondensation unter Vermeidung der Wasserdampfkondensation; Gegenwart von hochsiedenden Lösungsmitteln für Anhydrid
„	*E. P.* 289 972 [1927]	Bindung des gebildeten Wassers bei Temperaturen unterhalb der Reaktionstemp., aber oberhalb des Siedepunktes des Wassers bzw. des Anhydrids
British Celanese Ltd., H. Dreyfus und C. J. Haney	*E. P.* 298 667 [1927]	Temp. 400–1200°; ev. Katalysatoren; Einleiten der Reaktionsprodukte in Flüssigkeiten, die Anhydrid absorbieren und mit Wasser nicht mischbar sind (z. B. Mischungen von Äther mit 30–50% Petroläther)
„	*E. P.* 303 772 [1927]	Kondensation des Anhydrids unter Abführung des Wasserdampfs durch Dämpfe von Benzol, CCl_4, Petroläther u. s. w.
„	*E. P.* 304 156 [1927]	Zersetzung von Essigsäuredampf bei 800–1200° im Gemisch mit *N*, *H*, überhitztem Wasserdampf od. dgl.
I. G.	*F. P.* 640 721 [1927] *E. P.* 301 562 [1927]	Trennung von Anhydrid und Wasser durch fraktionierte Diffusion durch poröse Platten

Diese Reaktion, bei der zuerst Peytral (*Bull. Soc. chim. France* [4] **31**, 113 [1922]) die Bildung von kleinen Mengen von Anhydrid beobachtete, ließ sich durch Anwendung günstiger Temperaturen (600–800°), durch Fernhalten von katalytisch wirkenden Stoffen, welche die Bildung von Methan, Kohlendioxyd, Aceton und anderen unerwünschten Spaltungsprodukten herbeiführen, durch Auffindung spezifischer Katalysatoren und durch zweckmäßige Aufarbeitung des resultierenden Gemisches von Anhydrid und Wasser zu einem brauchbaren technischen Verfahren ausgestalten, bei dem in einem Arbeitsgange etwa 50% der Säure in Anhydrid übergeführt werden können. Als günstige

Katalysatoren erwiesen sich unter anderen folgende Substanzen: Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle, Borsäure, Borate, Phosphate, insbesondere auch Phosphor und Phosphorverbindungen in gasförmigem Zustande. Als Material für die Reaktionsgefäße eignen sich unter anderen gebrannte Kohle, Graphit, chromhaltige Legierungen (z. B. V2A-Stahl oder ähnliche Stahlsorten), Kupfer, Siliciumcarbid u. s. w. Das dampfförmige Reaktionsprodukt wird gleich nach Verlassen des Reaktionsgefäßes abgeschreckt; es kann z. B. in Gegenwart von wasserbindenden Stoffen, ev. auch in Gegenwart von Anhydrid lösenden Flüssigkeiten, bei Temperaturen um 100^0 kondensiert werden. Das Verfahren wird vom *Consortium* im großen Maßstabe ausgeführt (J. HESS, *Chem. Ind.* **52**, 4 [1929]) unter Verwendung von Phosphaten als Katalysator; aus dem Reaktionsgemisch wird durch Destillation 83%ige Essigsäure und Rohanhydrid gewonnen.

Bei der thermischen Zersetzung von Äthylacetat in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren entsteht Essigsäure zum Teil in Form von Essigsäureanhydrid, neben Äthylen. Da der Ester auch aus verdünnter Essigsäure gewonnen werden kann, ist hier also eine Möglichkeit gegeben, nicht nur Essigsäure zu konzentrieren, sondern dabei zugleich auch einen Teil der Essigsäure als Anhydrid zu gewinnen (HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G., *E. P.* 274 076 [1927]; *F. P.* 636 781 [1927]; *It. P.* 259 639 [1927]).

Analytisches. Nachweis von Verunreinigungen (*Lunge-Berl* **3**, 875): Auf Salzsäure und organische Chlorverbindungen prüft man durch Eindampfen der Lösung von 2 *g* Anhydrid in 50 cm^3 n-Kalilauge, Glühen des Rückstandes, Auflösen in 20 cm^3 und Versetzen mit 15 cm^3 Salpetersäure (1,150 – 1,152) und Silbernitrat; es darf höchstens Opalescenz eintreten. Zum Nachweis von schwefliger Säure werden 10 cm^3 Anhydrid, in 20 cm^3 Wasser gelöst, in Gegenwart von Stärke mit $^n/_{10}$-Jodlösung titriert; bis zum Eintritt der Blau- bzw. Violettfärbung dürfen höchstens 0,3 cm^3 verbraucht werden. Auf Schwefelsäure wird geprüft durch Zusatz von Bariumchloridlösung zur Lösung von 10 cm^3 Anhydrid in 50 cm^3 Wasser; reines Anhydrid gibt innerhalb 15^h keine Bariumsulfatabscheidung. – Gehaltsbestimmung[1]. Man löst 5 *g* Anhydrid in einem Meßkolben von 50 cm^3 Inhalt in Wasser, erhitzt 20 cm^3 der Lösung nach Zusatz von 50 cm^3 n-*KOH* zum Sieden und titriert mit n-Salzsäure in Gegenwart von Phenolphthalein. Ist die Menge der so gefundenen Gesamtessigsäure a, die des angewendeten Anhydrids b, so ist der Gehalt an Essigsäureanhydrid $x = (a - b) : (m - 1)$ und der Gehalt an Essigsäure $y = (mb - a) : (m - 1)$, worin m der Quotient 2 *Mol.* Essigsäure : 1 *Mol.* Anhydrid = 1,1765 ist. Diese und andere auf der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid beruhenden Verfahren sind, da sie die anderen Verunreinigungen des Anhydrids außer Essigsäure nicht berücksichtigen, nur beschränkt anwendbar. Nach MENSCHUTKIN und WASILJEFF (*Journ. Russ. Phys. Chem. Ges.* **21**, 192 [1889]) reagiert Anhydrid mit frisch destilliertem Anilin nach der Gleichung $(CH_3 \cdot CO)_2O + C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3 \cdot CO_2H$, während Essigsäure nicht reagiert. Man kann also letztere bestimmen, indem man gewogene Mengen Anhydrid (etwa 2 *g*) mit 2 – 3 cm^3 Anilin schüttelt und nach dem Abkühlen titriert. Verbesserungen dieser Methode sind von EDWARDS und ORTON (*Journ. chem. Soc. London* **99**, 1181 [1911]) und von RICHMOND und EGGLESTON (Analyst **51**, 281 [1926]) vorgeschlagen worden (Verwendung von 2,4-Dichloranilin bzw. Anwendung von Toluol als Verdünnungsmittel). WALTON und WITHROW (*Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 2689 [1923]) haben ein Verfahren zur Bestimmung des Essigsäuregehaltes (1 – 5%) ausgearbeitet, das auf der Ermittlung der Zersetzungsgeschwindigkeit von Ameisensäure in Essigsäureanhydridlösung mit Strychnin als Katalysator beruht; die Verzögerung dieser katalytischen Reaktion durch die Gegenwart von Essigsäure ist proportional der Konzentration der letzteren.

Verwendung. Essigsäureanhydrid wird hauptsächlich zur Fabrikation von Acetylcellulose (s. Bd. **I**, 116) verwendet, ein Anwendungsgebiet, das durch die Entwicklung der Acetatseideindustrie große Bedeutung erlangt hat. Ferner dient Essigsäureanhydrid auch als Acetylierungsmittel bei der Herstellung zahlreicher anderer organischer Präparate, Arzneimittel, Riech- und Farbstoffe, die eine oder mehrere Acetylgruppen enthalten (vgl. Acetylieren, Bd. **I**, 172). *G. Bugge.*

Chloressigsäure, $ClCH_2 \cdot CO_2H$, 1841 von LEBLANC entdeckt, bildet farblose, an feuchter Luft zerfließende Krystalle, dem monoklin-prismatischen System angehörend. Der *Schmelzp.* ist 61,18°. Außer dieser stabilen Form existiert die Säure auch in zwei labilen Formen, die bei 56,3° und 50° schmelzen. *Kp* 189° (korr.); Kp_{20}

[1] Vgl. TREADWELL, *F. P.*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, herausgegeben von W. D. TREADWELL, II. Aufl., Leipzig und Wien 1923. Bd. **2**, 503; ferner RADCLIFFE und MEDOFSKI, *Journ. Soc. chem. Ind.* **36**, 628 [1917]; PORTER, *Chem. Trade Journ.* **75**, 93 [1924]; CALCOTT, ENGLISH und WILBUR, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 942 [1925].

104—105°; D_{20}^{20} 1,58. In Wasser löst sich Chloressigsäure sehr leicht unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Glykolsäure und Salzsäure: $Cl\,CH_2 \cdot CO_2H + H_2O = HO \cdot CH_2 \cdot CO_2H + HCl$. Bei der Einwirkung von Ammoniak entstehen Glykokoll, Diglykolamidsäure und Triglykolamidsäure $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, $NH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ und $N(CH_2 \cdot CO_2H)_3$. Mit Anilin setzt sich Chloressigsäure zu Phenylglycin um:

$$ClCH_2 \cdot CO_2H + C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H + HCl,$$

mit Anthranilsäure zu Phenylglycin-o-carbonsäure (*BASF, D. R. P.* 56273).

Chloressigsäure und namentlich ihr Dampf wirken ätzend und zerstören die Oberhaut. Die Säure zerstört ferner Kork und Kautschuk und greift alle üblichen Metalle an.

Darstellung. Zur Darstellung im großen dienen 2 Verfahren. Das ältere, im größten Maßstabe ausgeführt, geht von der Essigsäure aus, die man der Chlorierung in Gegenwart eines Katalysators unterwirft: $CH_3 \cdot CO_2H + 2\,Cl = ClCH_2 \cdot CO_2H + HCl$. Bei dem jüngeren Verfahren dient das aus Acetylen leicht erhältliche Trichloräthylen (Bd. **I**, 159) als Ausgangsstoff. Diese Verbindung wird durch hochprozentige Schwefelsäure recht glatt in Chloressigsäure übergeführt:

$$CHCl_2 : CHCl + 2\,H_2O = ClCH_2 \cdot CO_2H + 2\,HCl.$$

Das Verfahren gibt gute Ausbeuten.

a) Darstellung aus Essigsäure. Die Chlorierung der Essigsäure erfolgt nur dann mit genügender Geschwindigkeit, wenn sie unter Belichtung vorgenommen wird, wie R. HOFFMANN (*A.* **102**, 1 [1858]) bereits erkannte, oder bei Gegenwart von Katalysatoren, wie Phosphor oder Jod (H. MÜLLER, *A.* **133**, 156 [1865]) oder Schwefel (V. AUGER und A. BÉHAL, *Bull. Soc. chim. France* [3] **2**, 145 [1910]). Ihre Wirksamkeit soll in der Reihenfolge steigen: Schwefel, Phosphor, Jod. Am wirksamsten soll ein Gemisch von Katalysatoren, z. B. von Jod, Phosphor und Phosphorpentachlorid sein (H. BRÜCKNER, *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 973 [1927]; **41**, 226 [1928]; vgl. aber O. MAGIDSON, J. SILBERG und N. PREOBRASHENSKI, *Chem. Ztrbl.* **1928**, II, 2234). Auch Zusätze von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid sind von günstigem Einfluß auf den Verlauf der Chlorierung (W. HENTSCHEL, *B.* **17**, 1286 [1884]).

Die Chlorierung bei Gegenwart von rotem Phosphor, am besten im direkten Sonnenlicht, liefert im Laboratorium recht befriedigende Ausbeuten (RUSSANOW, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **23**, 222; *B.* **25**, Ref., 334). Im Großbetriebe kommt aber nur Schwefel als Überträger in Betracht. Man verwendet ihn in einer Menge von 4% der angewendeten Essigsäure, ersetzt ihn aber mit Vorteil durch Chlorschwefel. Man arbeitet in emaillierten, mit Rückflußkühler versehenen Apparaten. Man hält die Essigsäure, die 98—100%ig sein muß, im Sieden und leitet das Chlor auf die Oberfläche der Flüssigkeit, so daß es nur mit dem Dampf der Säure reagiert. Allmählich erhöht sich der Siedepunkt. Dann hält man eine Temperatur von 120° inne und verstärkt den Chlorstrom. Die entweichenden Dämpfe leitet man zweckmäßig in Essigsäure, welche das in geringer Menge gebildete Acetylchlorid absorbiert. Sobald die berechnete Menge Chlor aufgenommen ist, läßt man die Flüssigkeit erkalten. Die Chloressigsäure krystallisiert als weiße oder schwach gelbliche Masse aus und wird abzentrifugiert. Sie kann notfalls durch Destillation noch gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 90—94% unter Berücksichtigung, daß eine gewisse Menge Essigsäure zurückgewonnen und dem Betriebe wieder zugeführt wird. Die Mutterlauge enthält noch weitere Mengen Chloressigsäure nebst etwas unkrystallisierbarer Dichloressigsäure (G. CHAZEL, *Rev. Prod. Chim.* **21**, 267 [1918]) und sicher Trichloressigsäure. Eine kontinuierliche Darstellung der Chloressigsäure nach diesem Verfahren wird von HORSLEY und der UNITED ALKALI CO. im *E. P.* 6031 [1910] beschrieben. *Du Pont* will die Mutterlauge durch Behandlung mit reduzierend wirkenden Metallen zu Essigsäure regenerieren (*A. P.* 1 547 201 [1921]). Man mischt z. B. Abfallauge, die 47,5 Tl. Chloressigsäure, 47,5 Tl. Dichloressigsäure, 5 Tl. Essigsäure und etwas Chlorschwefel, Salzsäure sowie Schwefelsäure enthält, mit Eisenspänen oder gemahlenem Eisen, erhitzt 2h auf 100°, gibt dann *konz.* Schwefelsäure hinzu und destilliert die gebildete Essigsäure ab. Die Ausbeute an Eisessig beträgt 70—75%.

Sehr glatt erfolgt die Chlorierung der Essigsäure auch mittels Sulfurylchlorids (*Verein f. chem. Ind., D. R. P.* 63593; A. WOHL, *D. R. P.* 146 796; H. BLANK, *D. R. P.* 157 816). Man erwärmt 60 *kg* Essigsäure mit 150 *kg* Sulfurylchlorid und 0,6 *kg* Acetylchlorid auf etwa 55—60°, erhitzt nach dem Aufhören der Gasentwicklung noch kurze Zeit über den Siedepunkt des Sulfurylchlorids und läßt dann erkalten (*D. R. P.* 157 816). Das Verfahren, obwohl gut, ist teurer als das vorbeschriebene, weil das entstehende Schwefeldioxyd wieder zu Sulfurylchlorid regeneriert werden muß.

b) Darstellung aus Trichloräthylen. Bei diesem Verfahren behandelt man Trichloräthylen mit Schwefelsäure, die durch kontinuierlichen Zufluß von Wasser auf einer bestimmten Konzentration, die um 90% herum liegt, gehalten wird. Wenn man ferner dafür sorgt, daß die Chloressigsäure im Maße ihrer Bildung entfernt wird, dann kann man das Verfahren leicht zu einem kontinuierlichen ausgestalten. Die Chloressigsäure wird stetig durch überschüssige Trichloräthylendämpfe aus dem Reaktionsgefäß weggeführt, die Temperatur wird auf 160—190° gehalten. Man kommt mit einem sehr kleinen Reaktionsgefäß aus, weil die Schwefelsäure bei dem Prozeß nicht mit

in Reaktion tritt, sondern nur die Einwirkung des Wassers auf das Trichloräthylen vermittelt. Die dem Reaktionskessel entströmenden Dämpfe, bestehend aus Chlorwasserstoff, Trichloräthylen und Chloressigsäure, werden in einem Rückflußkühler kondensiert. Der ihn verlassende Chlorwasserstoff reißt beträchtliche Mengen von Chloressigsäure mit, die in einem mit Trichloräthylen berieselten Waschturm aufgefangen wird, und Trichloräthylen, das in einem mit kaltem Wasser berieselten Turm kondensiert wird. Die im Rückflußkühler kondensierte Flüssigkeit wird mit der rohen Chloressigsäure, die man im ersten Waschturm erhält, gemischt. Aus diesem Gemisch wird etwas Wasser durch eine Dekantiervorrichtung abgeschieden (das Wasser, welches reichliche Mengen Chloressigsäure gelöst enthält, wird mit dem Frischwasser vereinigt, mit dem das Reaktionsgefäß gespeist wird). Das vom Wasser befreite Gemisch gelangt in einen Scheidekessel, aus dem die Chloressigsäure stetig abdestilliert, während die Trichloräthylendämpfe in den Reaktionskessel zurückgehen u. s. w. Die Ausbeute soll 90–100% der Theorie betragen (L.-J. SIMON und G. CHAVANNE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **176**, 309 [1923]; *F. P.* 503 158 und *Zus. P.* 23304 [1916]; COMPAGNIE DES PRODUITS CHIMIQUES D'ALAIS ET DE LA CAMARGUE, Paris, *D. R. P.* 359 910 [1920]; *Ö. P.* 89200 [1922]; *D. R. P.* 383 029 [1920]; *Ö. P.* 89199 [1920]). In dem *D. R. P.* 377 524 [1922] und *F. P.* 541 669 [1923] der COMPAGNIE DES PRODUITS CHIMIQUES ET ELECTROMETALLOURGIQUES ALAIS, FROGES ET CAMARGUE wird die Trennung der Chloressigsäure von der Schwefelsäure durch einen passenden Zusatz von Wasser beschrieben. Die Chloressigsäure fällt bei einer bestimmten Konzentration der Schwefelsäure krystallinisch aus. Doch ist dieses Trennungsverfahren ohne praktischen Wert, seitdem sich die kontinuierliche Fabrikation der Chloressigsäure durchgesetzt hat. Man kann in dem beschriebenen Verfahren die Schwefelsäure durch Aryl- und Alkylsulfosäuren ersetzen (COMPAGNIE D'ALAIS, *D. R. P.* 377 411; *F. P.* 519 813 [1918]; *Zus. P.* 20064 [1920]; *Schw. P.* 97056 [1921]). Doch haben diese Patente wohl nur den Zweck, Umgehungen des Hauptverfahrens zu verhindern, und kommen praktisch nicht zur Ausführung.

Verwendung. Die Produktion von Chloressigsäure ist recht beträchtlich. In Deutschland wurden schon 1900 etwa 3 Million. *kg* erzeugt. Die Weltproduktion wurde 1918 auf 8 Million. *kg* geschätzt. In erster Linie dient Chloressigsäure zur Fabrikation von Indigo (s. d.), dann zur Herstellung von Naphthylglycinen, aus denen man einige Azofarbstoffe (Glycinrot, Glycinkorinth) erzeugt, weiter für Fabrikation von Veronal, Glykokoll, Glykolsäure. Sie ist vorgeschlagen als Pflanzenschutzmittel und für Saatgutbeizen, bei der Leimgewinnung (SADIKOTT, *D. R. P.* 168 872). Über Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen s. *Kalle, D. R. P.* 414 853; UNITED ALKALI COMP. LTD., H. DODD und W. C. SPRENT, *E. P.* 251 321 [1924]; *Ciba, F. P.* 576 103 [1924]; *Schw. P.* 106 465/8 [1923]; *A. P.* 1 527 894 [1924]; *Schw. P.* 110 415/5, 111 997 [1925]. Kondensation von Phenol-Formaldehyd-Harzen mit Chloressigsäure s. *I. G., D. R. P.* 439 962, 449 276. Verbindungen von Chloressigsäure mit Hexamethylentetramin s. *Riedel, D. R. P.* 338 427 [1919]; *Riedel* und BOEDECKER, *D. R. P.* 338 428.

Chloressigsäureäthylester, $ClCH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{754} 145°; D_4^{20} 1,1585. Die Verbindung entsteht aus Chloressigsäure durch Veresterung mit Alkohol und *konz.* Schwefelsäure (M. CONRAD, *A.* **188**, 218 [1877]). Die COMP. DES PROD. CHIM. D'ALAIS ET DE LA CAMARGUE (*D. R. P.* 359 910) benutzt hierfür direkt die aus Trichloräthylen und Schwefelsäure erhaltene Lösung von Chloressigsäure. Ein sehr interessantes Verfahren zur Gewinnung des Esters rührt von G. IMBERT und *Consortium* her (*D. R. P.* 209 268 [1906]; 210 502 [1908]; 212 592 [1906]). Man stellt zunächst aus Trichloräthylen nach dem Vorgange von PATERNÒ und OGLIALORO (*B.* **7**, 81 [1874]) Dichlorvinyläther, $CHCl:CCl \cdot O \cdot C_2H_5$, her: Man kocht ein Gemisch von 2 *kg* 95%igem Alkohol, 700 *kg* Ätznatron und 1,5 *kg* gebranntem Kalk 24 h, läßt bei 60–65° 2 *kg* Trichloräthylen etwa 6h einwirken, kocht noch kurze Zeit und destilliert den Dichlorvinyläther ab (G. IMBERT und *Consortium, D. R. P.* 216 940 [1906]). Er reagiert leicht mit Wasser unter Bildung von Chloressigester:

$$CHCl:CCl \cdot OC_2H_5 + H_2O = ClCH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + HCl.$$

Am zweckmäßigsten verseift man den Äther, indem man ihn zunächst mit Chlorwasserstoff sättigt, der sich offenbar an die Doppelbindung anlagert ($ClCH_2 \cdot CCl_2 \cdot OC_2H_5$), und dann *konz.* Salzsäure zufließen läßt. Der Ester wird viel für organische Synthesen benutzt.

Chloracetylchlorid, $ClCH_2 \cdot COCl$. *Kp* etwa 105°; D^0 1,495. Die Verbindung kann auf dem üblichen Wege aus Chloressigsäure mit Phosphortrichlorid erhalten werden (DE WILDE, *A.* **130**, 372 [1864]). Gute Ausbeuten erhält man auch beim Ersatz des Phosphortrichlorids durch Phosgen (A. HOCHSTETTER, *D. R. P.* 283 896 [1913]) oder Sulfurylchlorid (E. DE BARRY-BARNETT, *Chem. News* **122**, 220 [1921]). Ökonomischer scheint aber ein Verfahren zu sein, das vom Dichloräthylen (Bd. **I**, 162) ausgeht. Behandelt man dieses mit einem Sauerstoffstrom in Gegenwart gewisser Katalysatoren, wie Brom oder Salpetersäure, so entsteht die gewünschte Verbindung (*Consortium, D. R. P.* 340 872). Auch Dichlorvinyläther ist ein geeignetes, wenn auch teureres Ausgangsmaterial. Er gibt beim Sättigen mit Chlorwasserstoff, wie oben ausgeführt, Trichloräthyläther, $ClCH_2 \cdot CCl_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Dieser zerfällt beim trockenen Erhitzen recht glatt in Äthylchlorid und Chloracetylchlorid (*Consortium, D. R. P.* 222 194). Auch Chloracetylchlorid wird viel für organische Synthesen verwendet.

Dichloressigsäure, $Cl_2CH \cdot CO_2H$, ist eine ätzende Flüssigkeit, die bei $-10,8^0$ erstarrt. *Kp* 194^0; Kp_{20} 102^0; $D^{13,5}$ 1,5724; D^{15}_{15} 1,5707. Die Säure entsteht in geringer Menge bei der Chlorierung der Essigsäure als Nebenprodukt. Im kleinen stellt man sie zweckmäßig aus Chloralhydrat durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumcyanid oder Kaliumferrocyanid dar:

$$CCl_3 \cdot CHO + H_2O + KCN = HCN + KCl + Cl_2CH \cdot CO_2H.$$

Die eigenartige, von O. WALLACH (*B.* **9**, 1212 [1886]; **10**, 2124 [1877]) entdeckte Reaktion ist von G. W. PUCHER (*Journ. Amer. chem. Soc.* **42**, 2251 [1920]) wesentlich verbessert worden, indem er Natriumcyanid statt Kaliumcyanid anwendet. Ausbeute 60–65%. Aber sie liefert stets zunächst ein Alkalisalz, aus dem man die Säure in recht unbequemer Weise durch Chlorwasserstoff freimachen muß. Die freie Säure direkt gewinnt man aus Trichloressigsäure durch Behandlung mit Kupferbronze in Benzollösung. Auf 1 *Mol.* Trichloressigsäure braucht man 2 Atome Kupfer. Ausbeute bis 85%. Dieses Verfahren, obwohl bequem, ist nicht billig (H. W. DOUGHTY und B. FREEMANN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **44**, 636 [1922]; H. W. DOUGHTY und A. P. BLACK, ebenda **47**, 1091 [1925]). Das gleiche gilt für die elektrolytische Reduktion der Trichloressigsäure (K. BRAND, *D. R. P.* 246 661 [1911]). Besondere Wichtigkeit kommt der Säure nicht zu. Sie dient zur Herstellung wissenschaftlicher Präparate, in der Medizin selten als Ätzmittel.

Dichloracetylchlorid, $Cl_2CH \cdot COCl$. Stechend riechende Flüssigkeit. *Kp* 107–108°. Kann aus der Säure mit Phosphortrichlorid (OTTO und BECKURTS, *B.* **14**, 1618 [1811]) oder mit Chlorwasserstoff und Phosphorpentoxyd (FRANKLAND und PATTERSON, *Journ. chem. Soc. London* **73**, 187 [1898]) hergestellt werden, zweckmäßiger aber aus Trichloräthylen nach dem gleichen Verfahren, das vom Dichloräthylen zum Chloracetylchlorid führt (*Consortium, D. R. P.* 340 872). Ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial ist ferner Pentachloräthan (Bd. **I**, 161), das mit rauchender Schwefelsäure glatt in die Verbindung übergeht: $CCl_3 \cdot CHCl_2 + H_2S_2O_7 = Cl_2CH \cdot COCl + 2\,ClSO_3H$ (*t. Meer, D. R. P.* 362 748 [1920]). Man verwendet zu dem Verfahren rauchende Schwefelsäure mit etwa 60% SO_3-Gehalt und trennt das Dichloracetylchlorid von der gleichzeitig entstandenen Chlorsulfonsäure durch Destillation.

Trichloressigsäure, $CCl_3 \cdot CO_2H$, krystallisiert in zerfließlichen, in Wasser sehr leicht löslichen Rhomboedern von stechendem Geruch. Sie wird auch von Wasser und Äther leicht aufgenommen. *Schmelzp.* 57°; *Kp* 196–197°; $D^{60,6}_{60,6}$ 1,6298. Die Säure zerfällt leicht beim Kochen ihrer Lösung sowie beim Erhitzen mit Dimethylanilin in Kohlensäure und Chloroform; überschüssige Alkalien zerlegen sie in ameisensaures und kohlensaures Salz. Sie wirkt im Gegensatz zum Chloralhydrat nicht hypnotisch. Zur Darstellung oxydiert man Chloral mit Salpetersäure. Man schmilzt 165,5 *g* Chloralhydrat, setzt 63 *g* höchst *konz.* Salpetersäure hinzu und destilliert nach Ablauf der stürmischen Reaktion (CLERMONT, *Ann. Chim.* [6], **6**, 135 [1885]; JUDSON, *B.* **3**, 782 [1870]). Anwendung zur Herstellung von Chloroform s. Bd. **III**, 362; als Ätzmittel zur Entfernung derber, widerstandsfähiger Wucherungen (Acetocaustin), in 3%iger Lösung gegen Nasenbluten. Die Säure ist ferner ein bekanntes Reagens auf Eiweiß, das sie fällt.

Über die quantitative Bestimmung von Essigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure nebeneinander s. J. F. A. POOL, *Chem. Weekbl.* **42**, 165 [1905].

Trichloracetylchlorid, $CCl_3 \cdot COCl$. *Kp* 118°; $D^{16,8}$ 1,6291. Entsteht aus Trichloressigsäure mit Phosphortrichlorid (GAL, *Bull. Soc. chim. France* [2] **20**, 113 [1873]; DELACRE, *Chem. Ztrlbl.* **1902**, I, 1197) oder Chlorwasserstoff und Phosphorpentoxyd (FRIEEDERICI, *B.* **11**, 1971 [1879]). Gute Ausgangsstoffe sind Hexachloräthan (Bd. I, 162), aus dem schon PRUD'HOMME mit rauchender Schwefelsäure die Verbindung gewann (*Compt. rend. Acad. Sciences* **70**, 1138, *A.* **156**, 342 [1870]), sowie Perchloräthylen (Bd. **I**, 161), das man entweder gleichfalls mit rauchender Schwefelsäure behandelt (PRUD'HOMME) oder nach *Consortium* (*D. R. P.* 340 872) mit Sauerstoff bei Gegenwart von Katalysatoren, analog wie man die vorbeschriebenen chlorierten Acetylchloride gewinnt.

G. Cohn.

Acetylchlorid, Essigsäurechlorid, $CH_3 \cdot COCl$, zuerst von CH. GERHARDT 1852 (*A.* **83**, 112; **87**, 63 [1853]) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Kaliumacetat erhalten, ist eine farblose, bewegliche, sehr stechend riechende Flüssigkeit, die an der feuchten Luft stark raucht, indem sie Salzsäuregas abspaltet. *Kp* 50,9° (korr.); D^{20}_{4} 1,1051.

Die Verbindung setzt sich mit Wasser zu Essigsäure, mit Alkoholen zu Essigsäureestern, mit Ammoniak zu Acetamid, mit primären und sekundären Aminen zu entsprechenden Amiden um, während tertiäre Amine nur HCl abspalten und Dehydracetsäure bilden:

$$CH_3 \cdot COCl + H_2O = CH_3 \cdot CO_2H + HCl; \quad CH_3 \cdot COCl + C_2H_5 \cdot OH = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + HCl;$$
$$CH_3 \cdot COCl + NH_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + HCl; \quad 4\,CH_3 \cdot COCl = C_8H_8O_4 \text{ (Dehydracetsäure)} + 4\,HCl.$$

Mit Natriumacetat entsteht Essigsäureanhydrid (s. d.):

$$CH_3 \cdot COCl + CH_3 \cdot CO \cdot ONa = (CH_3 \cdot CO)_2O + NaCl.$$

Im kleinen stellt man Acetylchlorid am besten durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Eisessig her: $3\,CH_3 \cdot CO_2H + 2\,PCl_3 = 3\,CH_3 \cdot COCl + 3\,HCl + P_2O_3$. Noch bequemer ist es, statt des Phosphortrichlorids Thionylchlorid zu verwenden, weil dieses nur gasförmige Reaktionsprodukte (SO_2 und HCl) liefert (H. MEYER, *Monatsh. Chem.* 22, 415 [1901]):

$$CH_3 \cdot CO_2H + SOCl_2 = CH_3 \cdot COCl + HCl + SO_2.$$

Für die Darstellung im Großbetriebe sind 2 Verfahren in Anwendung. Das eine beruht auf der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Natriumacetat:

$$2\,CH_3 \cdot CO_2Na + SO_2Cl_2 = 2\,CH_3 \cdot COCl + Na_2SO_4.$$

Man bringt 128 *kg* entwässertes Natriumacetat in einem mit Rührwerk und Kühlvorrichtung versehenen Kessel mit 100 *kg* Sulfurylchlorid zusammen und destilliert nach beendeter Reaktion das Acetylchlorid ab (*Verein f. chem. Ind. D. R. P.* 63593 [1891]). *M. L. B.* stellen durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf gepulvertes Natriumacetat ein Additionsprodukt her (*D. R. P.* 212 902 [1907]) und behandeln dieses — ein weißes, voluminöses Pulver — in fester Form mit Chlor (*D. R. P.* 210 805 [1907]), zweifellos eine Verschlechterung des beschriebenen Verfahrens. Dasselbe gilt von einer anderen Modifikation der Darstellung, bei der statt des Natriumacetats Calciumacetat in Form von Graukalk zur Anwendung gelangt (A. WOHL, *D. R. P.* 151 864). Dieser ist zwar wesentlich billiger als Natriumacetat. Er muß aber zur völligen Durchführung der Reaktion mit dem Sulfurylchlorid in geschlossenen, mit Rückflußkühler versehenen Kugelmühlen zusammen gemahlen werden.

Das zweite im großen erprobte Verfahren besteht in der Behandlung von Essigsäure oder essigsauren Salzen mit chlorsulfonsauren Salzen, die man leicht aus Chlorsulfonsäure und Alkalichloriden, z. B. Kochsalz, durch Erhitzen bis auf 150° gewinnt (*BASF*, *D. R. P.* 146 690 [1902]; *F. P.* 328 120 [1902]; *A. P.* 752 947 [1902]). Doch gibt dieses Verfahren erst in einer von *M. L. B.* (*D. R. P.* 397 311 [1922]; *F. P.* 568 331 [1923]) angegebenen Abänderung quantitative Ausbeuten an Acetylchlorid. Man gibt in einem eisernen oder kupfernen, mit Siedekolonne versehenen Rührgefäß zu einer innigen Mischung von 277 *kg* chlorsulfonsaurem Natrium (2 *Mol.*) und 117 *kg* Kochsalz (2 *Mol.*) bei 60—70° unter andauerndem Rühren innerhalb 2—3h 60 *kg* Eisessig (1 *Mol.*). Das Acetylchlorid destilliert stetig ab. Zuletzt destilliert man bei erhöhter Temperatur noch etwas unveränderten Eisessig im Vakuum ab. Es werden von ihm 5—10% zurückgewonnen. Im Kessel hinterbleibt Natriumpyrosulfat, das zum Teil auf Natriumsulfat verarbeitet wird, zum Teil dem nächsten Ansatz zugefügt wird. Der bei der Operation entweichende Chlorwasserstoff muß starker Abkühlung unterworfen werden, um mitgerissenes Acetylchlorid zu kondensieren, bevor man ihn in Wasser auffängt.

Andere Darstellungsverfahren für Acetylchlorid haben sich in der Technik nicht bewährt, so Darstellung mit Phosphortrichlorid unter Zusatz von etwas Wasser im Autoklaven (R. SCHEUBLE, *D. R. P.* 251 806 [1911]), Darstellung mittels Phosgens (A. HOCHSTETTER, *D. R. P.* 284 617 [1913]), mittels Siliciumtetrachlorids (*A. P.* 944 372), Toluolsulfochlorids (*Heyden*, *D. R. P.* 123 052 [1900]), Benzoylchlorids (*t. Meer*, *D. R. P.* 350 050 [1921]).

Acetylchlorid dient zur Darstellung von Acetophenon (Bd. I, 115) und p-Methoxyacetophenon, überhaupt stets, wenn man mittels der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion die Acetylgruppe in aromatische Verbindungen einführen will. Es eignet sich gut zur Acetylierung von Aminen und Phenolen, ist aber für diesen Zweck meist durch Essigsäureanhydrid ersetzt worden. *G. Cohn.*

Ester-Dermasan (Dr. R. REISS, Charlottenburg), ein Salicyl-Salben-Seifen-Präparat, verstärkt durch Zusatz von Phenyl- und Benzoylverbindungen, hergestellt nach *D. R. P.* 154 548, 157 385, 193 199, 463 659. Anwendung bei Rheumatismus, Gicht, Neuralgien. *Dohrn.*

Eubaryt (Dr. RÖHM & HAAS, A.-G.) ist ein mit hydrophilen Kolloiden gemischtes, leicht aufschwemmbares Bariumsulfat. Anwendung als Röntgenkontrastmittel. *Dohrn.*

Eubilein (Dr. R. und Dr. O. WEIL, Frankfurt a. M.) ist eine Kombination von ölsaurem Natrium mit glykocholsaurem Natrium. Anwendung bei Gallensteinen, in Kapseln. *Dohrn.*

Eucain B (*Schering*-KAHLBAUM A.-G., Berlin), Benzoyl-vinyl-diacetonalkamin-chlorhydrat, wird nach *D. R. P.* 97672 durch Benzoylierung des bei 138° schmelzenden Vinyldiacetonalkamins erhalten. Weißes, in Wasser lösliches Krystallpulver, von bitterem Geschmack. *Schmelzp.* etwa 78°. Anwendung als wenig giftiger Ersatz für Cocain ohne Gefäßerweiterungen. Eucainum lacticum B wird wegen der größeren Löslichkeit bei Ohren- und Nasenkrankheiten verwendet. Weißes Pulver. *Schmelzp.* 155°. *Dohrn.*

```
C6H5·CO·O     H
          \  /
           C
          / \
      H2C     CH2
CH3    |       |    CH3
   \   |       |   /
     C           C
   /   \       /   \
CH3      \   /      H
           N
           |
           H
```

Eucalyptusöl, ätherisches Öl der Eucalyptusblätter (s. Riechstoffe), enthält hauptsächlich Eucalyptol. Anwendung innerlich und durch Inhalation bei Erkrankung der Lungenwege. *Dohrn.*

Eucerin (P. BEIERSDORF & CO., Hamburg) ist eine Mischung gleicher Teile Wasser und Eucerinum anhydricum. Letzteres besteht aus 95% Paraffinsalbe und 5% Oxycholesterinen (UNNA), die nach dem *D. R. P.* 163 254 von LIFSCHÜTZ aus Wollfett mittels geglühter Knochenkohle isoliert werden. Die Kohle nimmt die Oxycholesterine auf und gibt sie an Spiritus wieder ab. Eucerin ist eine haltbare, geruchlose, mit Arzneistoffen leicht mischbare Salbengrundlage. Für sich allein dient es als Kühlsalbe. Eucerin. anhydr. eignet sich zur Behandlung von Augen-, Nasen-, Ohren- und Scheidekrankheiten (J. LIFSCHÜTZ, *Pharmaz. Zentralhalle* **64**, 305 [1923]). Eine Mischung von Eucerin, Wasser und Riechstoffen ist Nivea-Creme. *G. Cohn.*

Euchinin (*Zimmer*), Äthylcarbonsäureester des Chinins. Herstellung s. Chinaalkaloide, Bd. **III**, 193. Weiße Nadeln, *Schmelzp.* 95°, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Die wässerige Lösung reagiert alkalisch. Bildet gut krystallisierende Salze. Anwendung wie Chinin, in Pulvern oder Tabletten. 2 *g* entsprechen 1 *g* Chinin.

$$CO\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown O\cdot C_{20}H_{23}N_2O \end{matrix}$$

Das Salicylat mit 74% Euchinin, unlöslich in Wasser, *Schmelzp.* 195°. *Dohrn.*

Euchrysin RR, RRDX, RRX (*I. G.*) sind basische Acridinfarbstoffe aus dem Jahre 1906. Die Hauptverwendung ist im Kattundruck als gelbe Ätzfarbe und in der Lederfärberei, aber auch in der Baumwoll- und Seidenfärberei. Die Marke 3 RX ist gleich Acridinorange NO (Bd. **I**, 171). *Ristenpart.*

Eucupin (*Zimmer*), Isoamylhydrocuprein. Darstellung nach *D. R. P.* 254 712, indem Hydrocuprein mit Isoamylhalogeniden in alkalischem Medium unter Druck erhitzt wird. Die Base ist ein geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und fetten Ölen. Das Dihydrochlorid bildet Nadeln von kratzend bitterem Geschmack, leicht löslich in Wasser. Anwendung in 1–3%iger Lösung zur Blasenanästhesie, bei Diphtherie zur Ausspülung. Innerlich 0,5 *g* bei Sepsis, Grippe u. s. w. Nebenwirkung Ohrensausen und Sehstörungen. *Dohrn.*

Eugallol (*Knoll*), Pyrogallolmonoacetat wird nach *D. R. P.* 104 663 durch Erwärmen von Pyrogallol mit Essigsäureanhydrid in Eisessig hergestellt. In 30–50%iger Acetonlösung, sirupöse, braungelbe Flüssigkeit, als Pyrogallolersatz bei Ekzemen. *Dohrn.*

Eugenol s. Riechstoffe.

Euguform (CHEM. FABRIK GÜSTROW) ist acetyliertes Kondensationsprodukt aus Guajacol mit Formaldehyd. Weißes, geruchloses Pulver, in Wasser unlöslich. Anwendung als Jodoformersatz, wirkt reizstillend, auch als Salbe (5–10%ig). Euguform solubile, 50%ige Lösung in Aceton. *Dohrn.*

Eukesolfarbstoffe (*I. G.*) sind den Baykanolfarbstoffen (Bd. **II**, 161) ähnliche Farbstoffe für Leder, aber als leichtlösliche Pulver im Handel.

Bei schlecht saugfähigem Leder empfiehlt sich vor dem Spritzen eine Grundierung mit der Bürste entweder mit Deckfarbe selbst oder mit Eukesolappretur. Bei starker Deckung erhöht ein Zusatz von Eukesolöl die Dehnbarkeit der Deckschicht und damit die Zwickechtheit. Bei narbenwundem, stark saugendem Leder (Boxcalf, Rindbox) gibt man zur Deckfarbe eine Schellacklösung (100 *g* Schellack blond fein mit 30–35 cm^3 Ammoniak [25%ig] in 1 *l* kochendem Wasser gelöst). Darnach würde eine allgemeine Vorschrift lauten (Rundschreiben D 478 d der *I. G.*):

100 cm^3 Eukesolfarbstoff-Stammlösung (10 *g* – bei Weiß 30 *g* – des Pulvers langsam in 70 cm^3 kochendes Wasser eingerührt, auf 100 cm^3 eingestellt und durchgeseiht); 10–40 cm^3 Schellacklösung (10%ig); 5–20 cm^3 Eukesolappreturlösung (10%ig); 10—30 cm^3 Eukesolöl; 10–15 cm^3 Formaldehyd (30%ig).

Zum Spritzen nehme man die geringen Anteile der Zusätze, zum Bürsten die vollen.

Im Handel sind die folgenden Farbstoffe: Eukesol-blau, -bordeaux, -braun, -gelb, -orange, -rubin, -scharlach, -schwarz, -weiß. *Ristenpart.*

Eukodal (*Merck*), Dihydrooxykodeinonchlorhydrat. Darstellung nach *D. R. P.* 296 916, indem das Oxykodeinon mit Wasserstoff in Gegenwart von feinverteilten Metallen der Platingruppe oder von kolloidalen Lösungen dieser Metalle oder mit Natriumhydrosulfitlösung, bzw. mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung, oder mit Zinnchlorür- und Salzsäure behandelt wird. Die Base schmilzt bei 222°, das Chlorhydrat bei 268—270°, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Anwendung gegen Schmerzen und Husten. Tabletten zu 5 *mg*, subcutan 0,01—0,02 in Ampullen. *Dohrn.*

Eulan B, F, extra, W, extra, RHF, Motten-Eulan (*I. G.*) ist ein Mittel, um Wolle, Roßhaare, Federn u. dgl. gegen Mottenfraß dauernd zu schützen. Die Gegenstände werden mit einer etwa 1—2,5 %igen wässerigen Lösung getränkt, gespült und dann getrocknet (*Ztschr. angew. Chem.* **35**, 296). Eulan besteht wahrscheinlich der Hauptsache nach aus komplexen anorganischen Säuren bzw. deren Salzen (nebst geheimgehaltenen Zusätzen). Vgl. *D. R. P.* 346 598 nebst *Zus. P.* 347 720—347 723, 347 849; *D. R. P.* 344 266 und *Zus. P.* 346 596—346 598, 402 341. *Ullmann.*

Eumecon (KORDIAWERKE, Bonn am Rhein). Präparat gegen Morphinismus mit 1,5 % Morphin neben salicylsaurem Natrium und einigen Extrakten. Innerlich zu nehmen. *Dohrn.*

Eu-med-Tabletten (TELL & CO., Berlin) enthalten 0,05 Coffein, je 0,15 Phenacetin, Antipyrin, Pyramidon. Bei Bedarf 2 Tabletten. Anwendung wie Antipyrin. *Ullmann.*

Eumenol (*Merck*), Fluidextrakt aus einer chinesischen Wurzel. Anwendung bei Amenorrhöe und Dysmenorrhöe. *Dohrn.*

Eumydrin (*I. G.*), Atropinmethylnitrat. Herstellung nach *D. R. P.* 137 622, durch Umsetzung von Atropiniummethyljodid mit Silbernitrat. Weiße Krystalle, leicht löslich in Wasser, *Schmelzp.* 163°. Ist 50 mal weniger giftig als Atropin. Anwendung in der Augenheilkunde und als spasmenlösendes Mittel zu 1—2,5 *mg* innerlich. *Dohrn.*

Eunatrol (*Zimmer*) ist ölsaures Natrium, zu Pillen à 0,25 g verarbeitet. Anwendung als galletreibendes Mittel. *Dohrn.*

Euphyllin (BYK-GULDENWERKE, Oranienburg), Verbindung des Theophyllin mit Äthylendiamin, hergestellt nach *D. R. P.* 223 695, besteht aus ungefähr gleichen Teilen primärem und sekundärem Salz. Anwendung als Diureticum, coronargefäßerweiterndes und blutgerinnungförderndes Mittel, in Ampullen, Tabletten und Suppositorien. *Dohrn.*

Euresol (*Knoll*), Monoacetylresorcin wird nach *D. R. P.* 281 099 in bekannter Weise durch Acetylieren von Resorcin gewonnen. Der Geruch des Produktes läßt sich durch Behandeln mit überhitztem Dampf bei 100° beseitigen. Dickflüssige, gelbe, geruchlose, in Aceton lösliche Masse. Anwendung bei Hautkrankheiten, in 5 %iger Salbe oder 10—20 %iger Acetonlösung. Euresol-Haarwasser. *Dohrn.*

Europium s. Erden, seltene (Bd. **IV**, 439).

Eusemin (H. ROSENBERG, Freiburg im Breisgau). Mischung von Adrenalin ($^1/_{20}$ *mg*) und Cocainchlorhydrat (75 *mg*) in der 1-*cm*³-Ampulle. Anwendung zur Anästhesie in der Zahnheilkunde. *Dohrn.*

Eutektikum. Ein „Eutektikum“ (das Wort wird als „wohlgeschmolzen“ oder als „wohlgefügt“ gedeutet) genanntes inniges Krystallgemenge zweier Stoffe entsteht, wenn der eine vom anderen im flüssigen, nicht aber im festen Zustande gelöst wird.

Z. B. scheidet sich aus einer langsam erkaltenden Schmelze gleicher Mengen Blei und Antimon, bei 490° beginnend, Antimon in steigendem Maße ab, bis bei 246° der Gehalt auf 13 % Antimon gesunken ist. Hier bleiben Zusammensetzung und Temperatur der Schmelze bis zum Schluß des Erstarrens stehen, indem sich beide Metalle gleichzeitig als „eutektisches Gemenge“ ausscheiden. Aus einer Legierung, die weniger als 13 % Antimon enthält, scheidet sich beim Abkühlen so lange Blei ab,

bis wieder bei 246° jene eutektische Zusammensetzung erreicht ist. Die eutektischen Gemenge spielen in der Metallographie eine große Rolle.

Literatur: A. FINDLAY, Einführung in die Phasenlehre. Leipzig. — HEYN und BAUER, Metallographie (Sammlung Göschen). *K. Arndt.*

Euvaselin (DR. REISS, Charlottenburg), neutrale farblose, konsistente Salbengrundlage von hohem *Schmelzp.* und großer Wasseraufnahmefähigkeit. Enthält Vaselin, Ceresin und Lanolin. *Dohrn.*

Excelsiorbraun *konz.* 125% (*I. G.*) entspricht Bismarckbraun (Bd. **II**, 395). *Ristenpart.*

Exhaustoren, Ventilatoren, sind Apparate zur ständig gleichmäßigen Förderung von Gasen; von den Pumpen unterscheiden sie sich durch den Fortfall hin und her gehender Teile und Ventile. Somit enthalten sie keinen Abschluß zwischen der Saug- und Druckseite, sondern bedürfen hierzu besonderer Drosselvorrichtungen, wie Schieber, Ventile u. s. w. Ventilatoren ist die allgemeine Bezeichnung. Exhaustoren sind solche Apparate, welche die Gase aus bestimmten Leitungen schöpfen oder in bestimmte Leitungen drücken, also die Gase von dem einen Raum in den anderen befördern. Sie setzen also geschlossene Leitungen voraus. Im Gegensatz hierzu besitzen die Ventilatoren freie Ansaugung, doch werden auch beide Bezeichnungen miteinander identifiziert. Unter Ventilatoren versteht man mitunter bereits einfache Wandunterbrechungen oder Wandschächte, durch welche infolge des Unterschiedes des *spez. Gew.* die Luft des einen Raumes mit der Außenluft oder der Luft des anderen Raumes sich austauscht. Ist z. B. die Luft eines an der Decke mit solcher Vorrichtung versehenen Raumes leichter als die Außenluft, z. B. infolge höherer Temperatur, so entweicht sie, und im gleichen Verhältnis tritt durch eine Bodenöffnung die schwerere, kühlere Außenluft ein; der Raum ventiliert. Kann jedoch keine Bodenluft nachströmen, so tritt bei genügender Weite der Deckenöffnung durch diese zugleich die schwerere kalte Außenluft ein, wie man sich leicht mit einem brennenden Licht überzeugen kann. Drehbare, schraubenartige Rädchen, welche oft ebenfalls Ventilatoren genannt werden, bilden meist ein Hemmnis für die Luftbewegung, da sie Kraft beanspruchen. Sie können aber als Kontrolle dienen. Die Ventilation wird durch kaminartige Ausbildung des Wandschachtes begünstigt und in noch höherem Grade durch Anbringung von besonderen Lockflammen oder Feuerungen und selbstverständlich durch direkte Verbindung mit Kaminen.

Von diesen gewissermaßen selbsttätigen Ventilatoren sind solche zu unterscheiden, die eigene Kraftzuführung besitzen. Ein in der Achse der Leitung angebrachter Dampfstrahl genügt für viele Zwecke zum Gasansaugen und Weiterdrücken. Neben der direkten Wärmezuführung, die das *spez. Gew.* der nach oben steigenden Gase erleichtert, kommt die Düsenwirkung als mechanische Kraft zur Geltung. Rationeller wirken Dampfstrahlexhaustoren, wie z. B. der von GEBR. KÖRTING A. G., Hannover (Abb. 347).

Hier tritt der Dampf durch den Stutzen *A* ein, saugt durch eine Reihe untereinanderstehender Düsen das bei *B* eingeführte Gas an und fördert es nach *C* weiter. Durch die stufenweise Zuführung des Gases wird die ursprüngliche Dampfgeschwindigkeit auf die des zu bewegenden Gasstromes besonders ökonomisch herabgesetzt.

Diese Exhaustoren eignen sich unter anderem zur Unterstützung des Kaminzuges, besonders da sie ganz gleichmäßig wirken und keine beweglichen Teile besitzen. Sie können bis 30 m^3 Gas pro 1′ bei 20 *mm* Wassersäule Druckdifferenz fördern. In Steinzeug ausgeführt (Abb. 348), eignet sich der auf dem gleichen Prinzip beruhende GUTTMANNsche Saug- und Blasapparat der *D. T. S.* vorzüglich für saure Gase. Wie ersichtlich, sind die einzelnen Teile nach Lösung eines Flansches leicht herauszunehmen. Anstatt Dampf kann bei diesen Apparaten komprimierte Luft oder anderes Gas, zerstäubtes Wasser oder Druckwasser verwendet werden. Für Feuerungen und saure Gase, z. B. bei der Kondensation von schwefelsauren und salpetersauren Gasen werden jetzt vielfach Exhaustoren mit komprimierter Luft (Saugzug-

anlagen) benutzt. Die komprimierte Luft wird durch besondere Ventilatoren erzeugt und kann in den Exhaustoren bis 30 *mm* Wassersäule Unterdruck hervorbringen, wodurch die Gase abgesaugt und weitergeschafft werden. Diese anscheinend etwas umständliche Arbeitsweise hat den großen Vorzug, daß die heißen bzw. sauren Gase nicht mit beweglichen Maschinenteilen zusammentreffen, ohne Kamin abgeführt und ev. noch durch weitere Behandlung unschädlich gemacht werden können. Zugleich wird durch komprimierte Luft eine gewisse Verdünnung hervorgerufen. Erinnert sei noch an die Kugelsauger der *D. T. S.*, d. s. kugelförmige Kaminaufsätze mit ringartigen, horizontalen Durchbrechungen und mit einem Telleraufsatz, wodurch die Windströmung unabhängig von ihrer Richtung die Kamingase ansaugt und somit den Zug verstärkt.

Die Dissipatoren (s. Bd. **III**, 703) wirken in ähnlicher Weise saugend, desgleichen die beweglichen Kaminaufsätze, welche die schrägen Flächen dem Winde zukehren und somit eine Saugwirkung auf den Kamin ausüben.

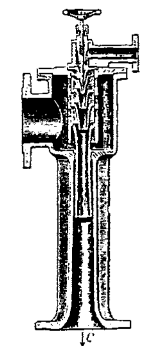


Abb. 347. Gasexhaustor von GEBR. KÖRTING A. G.

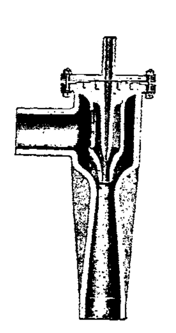


Abb. 348. GUTTMANNS Saug- und Blasapparat der *D. T. S.*

Die Ventilatoren und Exhaustoren mit beweglichen Teilen bestehen aus Gehäuse und Flügelrad. Durch Drehung des letzteren werden die Gase angesaugt und weitergedrückt.

Infolge der namentlich bei den kleineren Apparaten sehr hohen Umdrehungszahlen müssen die Flügelräder nicht nur sehr gut ausbalanciert, sondern auch mit kräftigen Lagern, ev. Kugel- oder Rollenlagern, Ringschmierung, Stellringen u. s. w. versehen sein, damit sie ohne Unterbrechung selbst monatelang gleichmäßig in Betrieb bleiben können. Meist liegt die Welle horizontal; doch auch senkrechte Lagerung kommt vor. Der Antrieb erfolgt durch Schnur, Riemen oder durch Friktion bei kleineren Ausführungen; letztere wird oft mit Tourenverstellung verbunden. Die hohe Umdrehungszahl wird durch Zahnräder, oft auch durch Zentratorübersetzung erreicht; bei direktem Antrieb mittels Kupplung wird diese elastisch ausgeführt, um Stöße fernzuhalten. Zum Antrieb benutzt man Kurbel, Dampfturbine, Preßluft, Wasserdruck und jetzt meist Elektromotoren, falls möglich mit veränderlicher Umdrehungszahl, um die Leistung den Anforderungen anzupassen. Bei Elektromotorantrieb wird oft die Motorwelle als Träger des Flügelrades verwendet – das Flügelrad wird „fliegend“ angeordnet. Selbstverständlich muß das Motorlager dementsprechend kräftig gehalten werden.

Das Material der Exhaustoren und Ventilatoren richtet sich nach dem Verwendungszwecke. Das Gehäuse besteht gewöhnlich aus Guß- oder Schmiedeeisen, die Welle aus Stahl und das Flügelrad aus Gußeisen, Schmiedeeisen, Stahl, Bronze, Messing. Für saure Gase verwendet man für das Gehäuse Weichblei, Hartblei, Hartgummi, Siliciumeisen, V2 A- oder V4 A-Stahl, Aluminium, Steinzeug, ev. gepanzert, Holz, Eisen oder Holz mit Schutzanstrichen und Umkleidungen mit genannten Materialien, sowie Weich- und Hartgummi, Haveg, Prodorit, Mauerwerk, für die Welle Stahl oder Phosphorbronze, ungeschützt oder umkleidet mit Steinzeug, Hartblei oder anderen Materialien. Das Flügelrad ist aus den gleichen Materialien oder aus Stahlgerippe mit Überzügen davon oder aus Phosphorbronze, Silber, Kupfer, Nickel und deren Legierungen hergestellt. Das geschlossene Gehäuse wird der leichteren Montage wegen meist geteilt, entweder senkrecht zur Achse oder parallel zu ihr, u. zw. senkrecht oder schräg oder horizontal, oft auch, namentlich bei größeren Ausführungen, nach verschiedenen Richtungen. Hierbei wird besondere Rücksicht auf die Zu- und Ableitungen genommen, damit sie bei der Demontage des Gehäuses nicht gelöst zu werden brauchen. Vorzuziehen ist für viele Fälle diejenige Ausführung der Exhaustoren, bei der Ein- und Austritt in die gleiche Achse fallen, wie bei den Steinzeugventilatoren der *D. T. S.* Aber auch die Anordnung der DEUTSCHEN STEINZEUGWARENFABRIK, Friedrichsfeld, mit parallelem, aber etwas verschobenem Stutzen, ergibt noch bequeme Montage. Die Richtung der Stutzen sucht man möglichst so zu stellen, daß Kniee vermieden werden, da Leitungskrümmungen stets Kraftaufwand bedingen. Das Flügelrad besteht aus Nabe, Wandung und den eigentlichen Flügeln. Soweit die chemischen Eigenschaften der zu fördernden Gase zulassen, werden die Flügel als der am meisten mechanisch beanspruchte Teil aus zähem Material wie Stahl oder Bronze angefertigt, die Nabe und die Wandung aus Gußeisen, bei hohen Umdrehungen ebenfalls aus Stahl. Die Verbindung zwischen der Wandung und den Flügeln erfolgt durch Nietung oder Schweißung, falls nicht beide Teile zusammengegossen werden. Trifft das Gas nur von einer Seite auf das Flügelrad, so wird die Wandung als volle Scheibe ausgebildet, an der die Flügel befestigt und gegen Verbiegung oder Bruch meist durch besondere Versteifungen geschützt sind. Die Wandung rückt dann möglichst nahe an die Gehäusewand heran. Strömen aber die Gase dem Flügelrand von beiden Seiten zu, so rückt die meist durchbrochene Wandung in die Gehäusemitte und trägt die Flügel in der Mittelebene. Durch diese Verschiedenheit der Beaufschlagung der Flügel werden die Saugstutzenanordnung, die Wellenlagerung und die Abdichtung wesentlich beeinflußt, die erstere

insofern, als bei zweiseitiger Ansaugung beide Ansaugstutzen zu einem Anschlußflansch vereinigt werden. Die Wellenlagerung kann bei einseitiger Ansaugung an der gegenüberliegenden Seite außerhalb des Gehäuses vorgenommen werden, das Flügelrad also fliegend befestigt sein. Für zweiseitige Ansaugung wird die Welle ebenfalls zweiseitig gelagert. Für den ruhigen Gang ist es unbedingt erforderlich, das Flügelrad nicht nur statisch, sondern auch dynamisch auszubalancieren. Die Abdichtung der Welle in der Gehäusewand wird mittels Stopfbüchsen bewirkt. Bei größeren Druckdifferenzen zieht man Labyrinthdichtung vor (s. Dichtung, Bd. **III**, 677). Der meist angewandte konische Stellring auf der Welle versagt oft; daher setzt FRIEDRICHSFELD außen auf die Welle einen Flansch, der möglichst dicht der Wandung anliegt und einen, dem Innenzug entsprechenden Außenzug bei der Drehung entwickelt und dadurch den Austritt der Gase nach außen verhindert. Besonders schwierig wird die Abdichtung, wenn, wie bei den einseitigen Saugstutzen, auf der anderen Seite sich Überdruck einstellt und saure Gase zu fördern sind. KESTNER überwindet diese Schwierigkeiten, indem er durch eine Umleitung von der Durchtrittsseite zur Ansaugseite etwa nach außen drängendes Gas zurück zum Ansaugstutzen strömen läßt. Hierdurch wird die Stopfbüchse unnötig. An und für sich dient die Stopfbüchse nur zur Abdichtung; die Lagerung befindet sich außerhalb des Gehäuses.

Sehr wesentlich ist die Temperatur der zu fördernden Gase. Steinzeugexhaustoren dürften kaum bis 100° vertragen und müssen sehr vorsichtig angewärmt werden. In jedem Falle aber empfiehlt es sich, gepanzerte Gehäuse zu benutzen, damit nicht durch den Bruch der Flügel Gefährdung der Umgebung eintritt. Für Temperaturen von 600 bis 800°, wie sie bei der Förderung von Röstgas vorkommen, wird von SCHIELE sowohl für das Gehäuse wie für die Wellen und das Flügelrad KRUPPscher V2 A- und V4 A-Stahl mit bestem Erfolge verwendet. Hierbei werden die außerhalb des Gehäuses befindlichen Lager gekühlt.

Die Gestalt der Flügel steht in engem Zusammenhange mit der Umdrehungszahl, der Gasmenge und der Druckdifferenz. Zur Förderung großer Gasmengen bei ganz geringer Druckdifferenz parallel zur Ventilatorachse werden die Flügel schraubenartig gestellt, zur Überwindung größerer Druckdifferenzen mehr schaufelförmig senkrecht zur Ventilatorachse. In den letzten Jahren sind an Stelle der verhältnismäßig großen, aber wenig zahlreichen Flügel viele kleine dünnwandige getreten, wodurch die Leistung sehr beträchtlich gesteigert wird. Hierzu gehören die DAQUA-Gebläse mit parallel gerichteten Längsstreifen, die Schrägschaufelgebläse von SCHIELE & Co., die gestanzten Wellenringe der Turbonventilatoren. Diesen Konstruktionen gemeinsam ist Weite des Eintrittsstutzens, hohe Druckdifferenz bei geringer Umdrehungszahl und infolgedessen geringer Kraftverbrauch. Noch günstiger stehen die Turbokompressoren nach dem RATEAU-Prinzip da, bei denen besonders gestaltete Leitschaufeln die Gasgeschwindigkeit in Druck umsetzen — also umgekehrt wie bei den Dampfturbinen — und so, namentlich wenn innerhalb desselben Gehäuses mehrere Laufräder hintereinander angeordnet werden, leicht Überdrücke bis 8 *Atm.* erzielen, aber auch auf der Saugseite Unterdrücke bis etwa $^1/_2$ *Atm.*

Über die Leistung der Exhaustoren sind vom VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE und vom VEREIN DEUTSCHER MASCHINENBAUANSTALTEN Regeln für Leistungsversuche an Ventilatoren und Kompressoren 1926 aufgestellt worden. Die Nutzleistung ist das Produkt aus Gasmenge und Unterschied der Gesamtdrücke vor und hinter dem Ventilator. Der Wirkungsgrad ist das Verhältnis der Nutzleistung zur Treibmaschinenleistung. Als Druck wird gemessen der statische, nicht der dynamische oder Geschwindigkeitsdruck. Die Gasmenge wird als mittlere Geschwindigkeit der Rohrleitung gemessen, nach RABE (*Ztschr. angew. Chem.* **1903**, 619) auf chemischem Wege durch Beimengung eines genau bestimmbaren Gases festgestellt. Verwiesen mag noch werden auf PLATH, Über die Verwendung und Prüfung der Steinzeugexhaustoren im Heißgasbetrieb (*Ztschr. angew. Chem.* **1907**, 444), SCHULZE-PILLOT, Bericht über Versuche an Steinzeugexhaustoren der *D. T. S.* (*Ztschr. angew. Chem.* **1907**, 51), und LINDNER, Untersuchung von Exhaustoren aus Steinzeug (*Ztschr. angew. Chem.* **1903**, 1769). Für die Leistung ist nicht allein das Gewicht, sondern auch das Volumen der Gase maßgebend, wie HÜPPNER (*Ztschr. angew. Chem.* **1905**, 2001) an Formeln zeigt. Es ist daher richtiger, den Exhaustor zur Förderung kalter Gase zu benutzen, also, falls diese erhitzt werden sollen, entweder vor der Erhitzung oder nach der Wiederabkühlung. Aus den Leistungsmessungen ergibt sich, daß jeder Exhaustor oder Ventilator ein Optimum besitzt, wo der Nutzeffekt am günstigsten ist. Da aber selten das Optimum mit der erforderlichen Leistung, d. h. Gasmenge $\times$ Gesamtdruckdifferenz, zusammenfällt, ist man gezwungen, zu

Regelungen zu greifen. Das einfachste Reglerorgan ist die Drosselung des Saug- oder Druckstroms; bei direktem Antrieb läßt sich die Umdrehungszahl verändern; wo dies nicht angeht, kann man durch eine Umlaufleitung von der Druck- zur Saugseite den Überschuß zurückleiten. Oft werden selbsttätige Regelungen angewendet, um beim plötzlichen Fortfall eines Widerstandes den Ventilator vor dem „Durchgehen" zu bewahren.

Es mögen nun die einzelnen Typen der Exhaustoren und Ventilatoren mit beweglichen Teilen besprochen werden.

1. Schraubenventilatoren. Sie bestehen aus einem ringartigen Gehäuse, in welchem axial eine Welle mit schräggestellten Flügeln rotiert. Abb. 349 stellt den Ventilator „Samum" von B. SCHILDE G. M. B. H., Hersfeld, dar. *A* ist das Gehäuse, *B* sind die schrägstehenden, des besseren Halts wegen auch an der Peripherie an dem Ring *E* befestigten Flügel, *C* der auf dem Konsol *D* ruhende Elektromotor. Das Gehäuse wird gewöhnlich in der Wand des zu ventilierenden Raumes befestigt. Soll der Ventilator in gleicher Stellung aus einer Deckenöffnung absaugen, so wird er in den horizontalen Teil einer Krümmung eingesetzt. Bei genügend langer Welle kann der Motor außerhalb der Krümmung montiert werden. Natürlich muß dann ein besonderes Lager vorgesehen sein, was auf der Abbildung wegfällt. Die Zahl, Stellung und Gestalt der Flügel hängt von der Gasmenge und der Druckdifferenz ab. Die Stellung der Achse kann auch vertikal oder schräg sein.

Die Schraubenventilatoren sind für sehr große Gasmengen, z. B. bis zu 2000 m^3 Gas pro 1', aber nur für sehr geringe Druckdifferenzen, z. B. nur einige *mm WS*, bestimmt; sie sollen daher mit Rohrleitungen nicht verbunden werden, höchstens mit sehr geräumigen, die keinen wesentlichen Widerstand ergeben. Immerhin hat man bis 25 *mm WS* überwinden können; doch ist hierbei

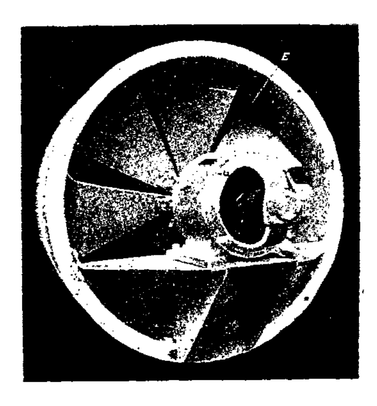


Abb. 349. Ventilator „Samum" von B. SCHILDE, Hersfeld.

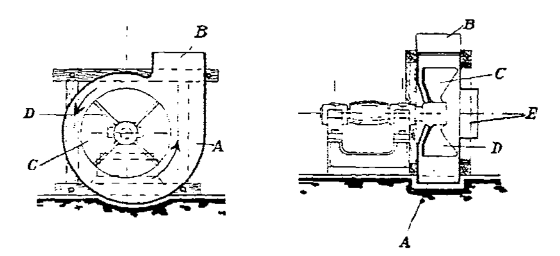


Abb. 350. Hartbleiventilator „Pneumophor" der BLEIINDUSTRIE-A.-G. VORM. JUNG & LINDIG.

der Kraftaufwand schon sehr unökonomisch. Außer günstigem Kraftverbrauch verlangt man von den Schraubenventilatoren möglichst geräuschlosen Gang und geringe Abnutzung der Lagerteile. Die Schraubenventilatoren dienen zur Lüftung, Heizung, Trocknung, Entnebelung, Luftbefeuchtung in Wohn- und Fabrikräumen. Eine Abart bilden die gehäuselosen Ventilatoren auf Tischen, an den Wänden oder unterhalb der Decke. Diese sollen nur eine Luftbewegung bewirken, also z. B. bei hoher Lufttemperatur die Verdunstung befördern und dadurch die Temperatur herabdrücken.

2. Nieder- und Mitteldruckventilatoren. Sie sind gekennzeichnet durch das in der Drehrichtung sich schneckenartig erweiternde Gehäuse *A* (s. Abb. 350), das an der weitesten Stelle in den Austrittsstutzen *B* übergeht, und durch das Flügelrad *C* mit den Flügeln *D*, das die zentrisch durch *E* eintretenden Gase durch Zentrifugalwirkung unter Druck versetzt und dem Austrittsstutzen *B* zutreibt. Die Abbildung stellt Längs- und Querschnitt des Hartbleiventilators „Pneumophor" der BLEIINDUSTRIE-A.-G. VORM. JUNG & LINDIG dar, der, wie ersichtlich, von den Gasen einseitig beaufschlagt und dessen Flügelrad außerhalb des Gehäuses doppelt gelagert ist zwecks Riemenantriebs. An dessen Stelle kann ein Elektromotor treten. Das Gehäuse hat rechteckigen Querschnitt, der Austrittsstutzen ebenfalls, muß also durch ein Übergangsstück mit den gewöhnlich zylindrischen Rohrleitungen verbunden werden. Der Ventilator gibt je nach der Ausführungsgröße stündlich 1000 – 20 000 m^3 Gas mit 10 – 70-*mm-WS*-Pressung bei 750 – 350 Umdrehungen pro 1' und für 1000 m^3 Gas pro 1h 0,8 – 0,4 *PS* Kraftverbrauch. Er ist in erster Reihe für saure Gase bestimmt, wie sie bei der Schwefelsäuredarstellung verwendet werden, also für schweflige und salpetrigsaure Gase, wofür er sich bestens bewährt hat. Dem gleichen Zwecke dient die Ausführung von KESTNER in Hartblei. Je nach der zu überwindenden Pressung und der Größe stellt sich bei ihm der Kraftbedarf für 1000 m^3 Gas pro 1h auf 0,2 – 0,35 *PS*. Besonders charakteristisch für die KESTNERsche Ausführung ist die bereits oben erwähnte Rücksaugevorrichtung an der Durchtrittsstelle der Welle durch das Gehäuse, wodurch Stopfbüchsenabdichtung erübrigt wird. Für Salpeter- und Salzsäuregase sind von den *D. T. S.* und von FRIEDRICHSFELD Steinzeugexhaustoren konstruiert worden, die in ihrer Art Vorzügliches leisten. Das Gehäuse ist horizontal in der Achse geteilt; die Ein- und Austrittsstutzen befinden sich im unteren Teil. Ev. ist das Gehäuse mit Gußeisen gepanzert, was namentlich bei größeren Umdrehungszahlen oder heißen Gasen zu empfehlen ist. Die Eintrittsstutzen treten von beiden Seiten zum Flügelrad, welches, ganz aus Steinzeug angefertigt, bei FRIEDRICHSFELD mit der Welle ein Stück bildet, während *D. T. S.*

die Welle gesondert herstellen. Die Abdichtung geschieht bei letzterer durch Stopfbüchsen, bei ersterer durch einfache Bohrung, während, wie bereits erwähnt, ein Außenflansch eine dem Innenunterdruck entsprechende Saugung nach außen hervorruft. Die Kraftverbrauchszahlen lassen sich leider nicht ohne weiteres vergleichen, weil die Messungen nicht nach einheitlichen Bedingungen erfolgt sind. Für 1000 m^3 Gas pro 1^h ergeben sich je nach Größe und Druckdifferenz – beide Zahlen bewegen sich einerseits zwischen 720 und 11 000 m^3, andererseits zwischen 45 und 170 *mm WS* – 0,5 – 0,9 *PS*, was in Anbetracht dessen, daß bei der Steinzeugausführung nicht die genauen Maße wie bei Metallmaterialien erhältlich sind und ziemlich beträchtliche Druckdifferenzen überwunden werden, als sehr günstig angesehen werden muß. Eine besondere Ausführung ist für heiße Gase notwendig. Falls gepanzerte Steinzeugventilatoren versagen, muß man für saure Gase zu kompaktem Hartbleigehäuse übergehen, die Flügel dagegen aus Phosphorbronze herstellen und die Lager kühlen. Für noch höhere Temperaturen, z. B. Röstgase von 500°, wird meist säurefestes Gußeisen verwendet, das Flügelrad aber nur dann ebenfalls aus Gußeisen, falls keine chemische Einwirkung stattfindet, sonst aus Phosphorbronze oder aus Speziallegierungen.

Sehr günstig in Kraftverbrauch, Umdrehungszahl und Geräuschlosigkeit stellen sich die Turbonventilatoren. Das durch Abb. 351 dargestellte Laufrad besteht aus einzelnen Ringen aus in sich geschlossenen Blechstreifen, in die eine große Zahl gekrümmter Wellen eingepreßt ist. Die Ringbreite ist klein, die Wellenhöhe aber ziemlich groß. Infolge der eigenartigen Krümmung der Wellen tritt kein Brummen oder Heulen auf, sondern nur ein gleichmäßiges Rauschen. Das Laufrad wird einseitig vom Luftstrom beaufschlagt, die Eintrittsöffnung ist so groß, daß das Laufrad durch diese hindurch montiert wird. Der Turbonventilator wirkt gleich gut saugend und blasend; er wird in Größen von 70 m^3 Luft pro 1^h bis 400 000 m^3 angefertigt. Je nach der Beanspruchung werden Druckdifferenzen von 4 – 130 *mm WS* überwunden. Der Kraftverbrauch für 1000 m^3 Luft pro 1^h für 10 *mm WS* hält sich je nach der Fördermenge auf 0,1 – 0,25 *PS*. Die Turbonventilatoren zeichnen sich durch stets ruhigen Gang aus, da das Blechlaufrad sich selbst ausbalanciert. Auch Temperaturerhöhung der Gase behindert nicht den normalen Gang.

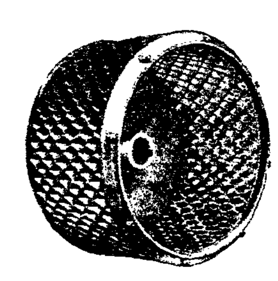


Abb. 351. Turbonventilator der TURBON VENTILATOREN G. M. B. H., Berlin.

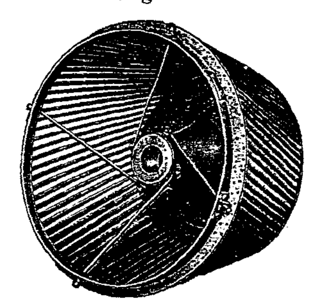


Abb. 352. Schrägschaufelgebläse von G. SCHIELE & CO., Frankfurt a. M.

In ähnlicher Weise wirkt das Schrägschaufelgebläse von G. SCHIELE & CO., Frankfurt a. M., laut Abb. 352. Hier verlaufen die Schaufeln als parallele lange Streifen zwischen der Laufscheibe und einem etwas größeren Ring, der durch Versteifungen gegen Verdrehung gesichert ist. Die Leistungsfähigkeit steigt bis auf 120 000 m^3 Gas pro 1^h und 150 *mm WS* Druckdifferenz bei 50 – 70 % Wirkungswert. Die DAQUA-Ventilatoren für Schiffe beruhen auf ähnlichem Prinzip.

3. Hochdruckventilatoren. Die Abb. 353 eines Hochdruckexhaustors der gleichen Firma im Längsschnitt und in der Seitenansicht zeigt ein schneckenförmig verlaufendes, horizontal und

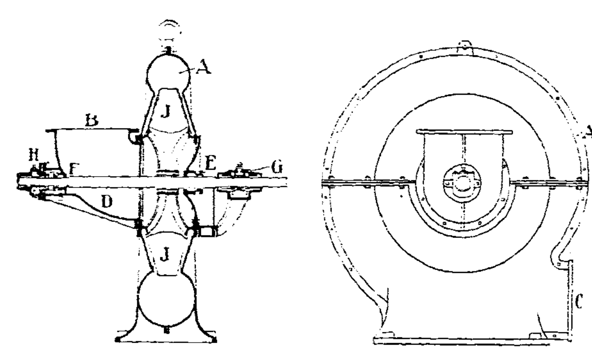


Abb. 353. Hochdruckexhaustor von G. SCHIELE & CO., Frankfurt a. M.

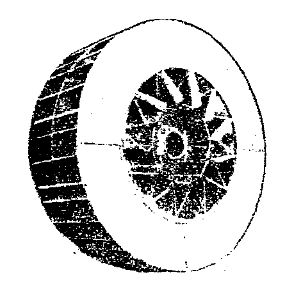


Abb. 354. CAPELL-Ventilator von R. W. DINNENDAHL.

senkrecht geteiltes, gußeisernes Gehäuse *A* mit Eintrittsstutzen *B* und Austrittsstutzen *C*. Die Welle *D* wird durch 2 Stopfbüchsen *E* und *F* abgedichtet und in 2 Ringschmierlagern *G* und *H* geführt. Die Flügel *J* schließen sich ziemlich dicht an das Gehäuse *A* an. Die Umdrehungszahlen bewegen sich je nach Größe zwischen 500 und 5000 pro Minute, die Druckdifferenz kann bis zu 700 *mm WS* gesteigert werden; der Kraftverbrauch pro 1000 m^3 Luft pro 1^h ist je nach Größe bei 100 *mm WS* 0,6 – 0,8, bei 200 *mm* 1,2 – 1,4, bei 300 *mm* 1,8 – 2,3, bei 400 *mm* 2,5 – 2,9, bei 500 *mm* 3,0 – 3,4, bei 600 *mm* 3,7 – 4,9 *PS*. Bei hohen Umdrehungszahlen empfiehlt es sich unbedingt, den Exhaustor mit Elektromotor direkt zu kuppeln. Die CAPELL-Ventilatoren von R. W. DINNENDAHL, Kunstwerkerhütte a. d. Ruhr, haben Laufräder, die (Abb. 354) aus 2 oder mehreren Blechringscheiben bestehen,

zwischen denen die Schaufeln montiert sind. Das Gehäuse aus Blech paßt sich dieser Gestalt an. Der Kraftbedarf für 1000 m^3 pro 1 h beläuft sich je nach der Größe bei 200 *mm WS* Druckdifferenz auf 1,1—1,7, bei 300 *mm* auf 1,6—2,5, bei 400 *mm* auf 2,1—3,2, bei 600 *mm* auf etwa 3,2 *PS*. Die Ventilatoren werden bis zu 70 000 m^3 pro 1 h gebaut; sie zeichnen sich durch geringe Umdrehungszahlen aus. Diese möglichst niedrig zu halten, ist deshalb von großer Wichtigkeit, weil der Verschleiß der Lagerteile, der durch den allmählichen Angriff des Laufrades noch verstärkt wird, hiervon in erster Reihe abhängt. Man hat daher durch Verbundventilatoren eine Drucksteigerung in der Weise erzielen können, daß man die durch den einen Ventilator gepreßte Luft bzw. Gas unmittelbar in einen zweiten, dritten u. s. w. sendet. So erzielen z. B. ENKE bereits bei 1000 Umdrehungen pro 1′ 600 *mm* Überdruck durch 2 hintereinandergeschaltete Ventilatoren und die TURBON VENTILATOREN G. M. B. H. durch wiederholte Kupplung sogar bis 1000 *mm* Überdruck. Selbstverständlich wird durch die geringere Umdrehungszahl auch das Geräusch vermindert.

Anschließend an die Hochdruckexhaustoren sollen hier noch kurz die Turbogebläse nach dem RATEAU-Prinzip besprochen werden, die in ihren höchsten Druckstufen den Kompressoren nicht nur nahekommen, sondern sie sogar im Nutzeffekt und in der Wirtschaftlichkeit übertreffen. Wie die Schnittzeichnung der RATEAU-Gebläse (Abb. 355) der A.-G. KÜHNLE, KOPP & KAUSCH ersichtlich macht, ist die Welle *A* mit Laufrädern *B* verbunden, welche zu Leitschaufeln *C* und von dort zum nächsten Laufrad bzw. zum Ausgang führen. Die Drucksteigerung durch ein Laufrad wird also auf das nächste ohne weiteres übertragen. Gaseintritt ist *D*, Gasaustritt *E*. Die Lagerung ist ganz besonders kräftig gehalten, weil sie der einzige abnutzbare Teil ist. Der Antrieb des Gebläses erfolgt durch eine Dampfturbine *F*, u. zw. mittels direkter Kupplung. Für 500 *mm WS* Druckdifferenz beträgt z. B. der Kraftaufwand für 1000 m^3 Luft pro 1 h 2,7 *PS*, für 1000 *mm* 5,4 *PS*, für 7,5 *Atm.*, wie bei einem 21stufigen Kompressor von etwa 10 000 m^3/h festgestellt werden konnte, 127,7 *PS*. Auch die ÄRZENER MASCHINENFABRIK hat sich die Ausbildung der RATEAU-Gebläse besonders angelegen sein lassen, u. zw. namentlich in bezug auf den Leitschaufelapparat, wodurch sie den Wirkungsgrad, der sich bis zu 80% steigern läßt, nicht nur günstig gestaltet, sondern auch die selbsttätige Beschränkung der Liefermenge durch die eigenartige Form der Leitschaufeln erreicht. Die Gasbeschränkung bei plötzlich sinkendem Widerstand ist für Innehaltung des normalen Betriebs durchaus geboten. Die Kraftverbrauchszahlen beziehen sich, wie noch erwähnt werden mag, meist auf die eigenen Angaben der Fabrikanten; sie gelten nur vergleichsweise, da die Meßmethoden nicht immer genau übereinstimmen, geben aber immerhin einen genügenden Anhalt, besonders gegenüber den früher üblichen Annahmen des „Freiansaugens“ und „Freiausblasens“, also gegenüber Verhältnissen, wie sie nie in praxi vorkommen.

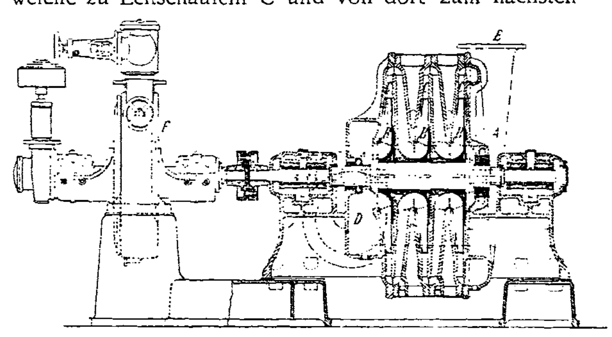


Abb. 355. RATEAU-Gebläse der A.-G. KÜHNLE, KOPP & KAUSCH, Frankenthal.

Die Ventilatoren und Exhaustoren für Nieder-, Mittel- und Hochdruck dienen zum Transport von Gasen mit größerem Widerstand, also z. B. für die Gewinnung und Verarbeitung von Gasen in chemischen Betrieben zur Grubenbewetterung, zum Absaugen von Staub, zum Transport von Häcksel, Lohe, Asbest, Getreide, Spänen, Fasern, Pulvern, Körnern, zum Trocknen aller möglichen Materialien, zum Kühlen und Erhitzen von Einzelkörpern, Apparaten und Gärräumen. *H. Rabe.*

Explosionssichere Gefäße s. Feuergefährliche Flüssigkeiten, Lagerung.

Explosivstoffe. Unter Explosion versteht man eine auf dem Ausdehnungsbestreben von Gasen oder Dämpfen beruhende plötzliche Kraftäußerung. Komprimierte Gase und gespannte Dämpfe können zwar auch einen derartigen Vorgang herbeiführen, doch rechnet man üblicherweise nur solche Substanzen zu den Explosivstoffen, die zugleich eine chemische Umwandlung erfahren.

Diese Fähigkeit, unter geeigneten inneren und äußeren Bedingungen explosionsartig zu zerfallen, besitzen nicht allein viele chemisch einheitliche Körper; sie findet sich in demselben Grade auch bei Gemengen der verschiedensten Art und ist weder an den festen oder halbfesten, noch an den flüssigen oder gasförmigen Zustand gebunden. Technische Bedeutung haben aus der Reihe verwendbarer Substanzen allerdings nur die festen bis zu den flüssigen, nicht aber Knallgas oder ähnliche gasförmige Explosivstoffe erlangt. Auch der Explosionsverlauf selbst wird erst in zweiter Linie davon beeinflußt, ob der zur Verwendung kommende Explosivstoff chemisch einheitlich oder aus mehreren Substanzen zusammengesetzt

ist, ob seine Elementarbestandteile in einem Molekül angehäuft oder auf mehrere Moleküle verteilt sind. Wenngleich die einheitlichen Explosivstoffe nach dem Typus des Nitroglycerins oder der Pikrinsäure heute noch im Vordergrunde stehen, so gehört doch die Zukunft auf dem Gebiet der Ballistik und Sprengtechnik allem Anschein nach nicht diesen verhältnismäßig sensiblen Explosivstoffen, sondern den Gemischen aus an sich nicht sprengkräftigen, gegen mechanische Einwirkung unempfindlichen Substanzen, zu denen schon der älteste, allerdings noch wenig leistungsfähige und auch keine genügende Handhabungssicherheit bietende Explosivstoff, das Schwarzpulver, zu zählen ist.

Historisches. Die Geschichte der Explosivstoffe nimmt ihren Anfang mit dem ersten Gebrauch von Mischungen aus Salpeter und Kohle, Harz, Erdwachs oder erdölhaltigen Sanden oder ähnlichen brennbaren Dingen für Feuerwerkszwecke sowie als Kampfmittel zur Erzeugung von Brand und Rauch. Als Treibmittel für Geschosse in Feuerwaffen fällt die Verwendung derartiger Gemenge erst in die zweite Hälfte des 13. Jahrhunderts. Aus noch viel späterer Zeit (1627) stammt die erste sichere Nachricht über die Verwendung schwarzpulverähnlicher Gemische als Sprengmittel im Bergbau. Mehrere Jahrhunderte hindurch kannte man die als wirksamste bewährte Mischung aus Salpeter, Kohle und Schwefel nur in der Form von Mehlpulver, und es war ein großer Fortschritt, als man durch ihre Körnung das erste Schwarzpulver im heutigen Sinne erzielte. Die weitere Entwicklung dieses Explosivstoffs bezog sich auf sorgfältigere Mischung der Bestandteile sowie insbesondere Herstellung eines Pulverkorns von höherer Dichte, gleichmäßigerer Form und größerer ballistischer Leistung. Den Abschluß in der Fortbildung des Schwarzpulvers brachte das braune prismatische Pulver im Jahre 1881.

Inzwischen war die chemische Wissenschaft mit der Technik der Explosivstoffe in Fühlung gekommen, und man glaubte schon im Jahre 1847, in der von SCHÖNBEIN zuerst erhaltenen Schießbaumwolle ein dem Schwarzpulver in jeder Hinsicht überlegenes Treibmittel gefunden zu haben. Wenngleich die lange fortgesetzten Bemühungen v. LENKs, diesen neuen Explosivstoff den Bedürfnissen der Ballistik anzupassen, nahe ihrem Ziel scheiterten, so gelang es doch ABEL im Jahre 1865, die nitrierte Baumwolle auf dem Wege der Zerkleinerung in Mahlholländern mit darauffolgender Verdichtung unter hohem Druck dem Sprengwesen dienstbar zu machen.

Die angestrebte Verwendung der Schießbaumwolle als Treibmittel glückte erst, nachdem man (1869) erkannt hatte, daß bei Umwandlung der lockeren Nitrocellulosefaser in eine dichte, kolloide Substanz mit Hilfe geeigneter Löseflüssigkeiten zugleich ihre hohe Verbrennungsgeschwindigkeit nebst Detonationsgefahr beseitigt werden. Auf dieser Erkenntnis, welche man der Celluloidfabrikation verdankt, fußt die Erfindung des aus gelatinierter Nitrocellulose bestehenden, dem Schwarzpulver weit überlegenen rauchlosen Pulvers, im besonderen des Blättchenpulvers von VIEILLE (1886). Wenige Jahre später (1889) erfand NOBEL das noch leistungsfähigere Nitroglycerinpulver. Indem er das Problem löste, Nitrocellulose mit Hilfe von Nitroglycerin zu gelatinieren, machte er letzteren, einen überaus kräftigen, von SOBRERO im Jahre 1846 beim Nitrieren von Glycerin entdeckten Explosivkörper auch für Schießzwecke verwendbar.

Das Nitroglycerin hatte schon seit 1863 durch NOBELs Bemühungen unter der Bezeichnung Sprengöl in der Sprengtechnik zwar Aufnahme gefunden; doch beginnt dessen ausgedehntere Verwendung erst mit dem Jahre 1867, nachdem es NOBEL gelungen war, in der Kieselgur einen geeigneten Aufsaugestoff für die unbequem zu handhabende, gefährliche Flüssigkeit aufzufinden. Die so entstandene plastische Masse war das Dynamit.

Noch größere Bedeutung gewann die Erfindung der Sprenggelatine durch NOBEL (1875) auf Grund der Beobachtung, daß eine auf bestimmte Weise gewonnene Nitrocellulose die Fähigkeit besitzt, das flüssige Nitroglycerin in der Wärme in eine Masse von gelatineartiger Beschaffenheit überzuführen, welche weit kräftiger als Gurdynamit wirkt, unvergaste Rückstände nicht hinterläßt und kein Nitroglycerin in Berührung mit Feuchtigkeit abgibt. Von der eigenartigen Bindungsform zwischen Nitroglycerin und Nitrocellulose, welche die Sprenggelatine kennzeichnet, machte man bald darauf in den gelatinierten Dynamiten Gebrauch. Daneben ist aber auch das ungelatinierte Nitroglycerin als Bestandteil vieler Sprengmittel geblieben, da es im Verhältnis zu seiner Arbeitsleistung einer der billigsten Sprengstoffe ist und den Mischungen manche wertvolle Eigenschaften verleiht.

Dem Nachteil, daß Sprengschüsse mit nitroglycerinhaltigen Sprengstoffen in Kohlengruben nicht weniger gefährlich waren als solche mit Schwarzpulver, begegnete MÜLLER im Jahre 1887 durch Zugabe krystallwasserhaltiger Salze zur Dynamitmasse, und es entstand so das Wetterdynamit, einer der ersten schlagwettersicheren Sprengstoffe.

Eben dieselben Rücksichten auf die in Kohlengruben drohende Schlagwetter- und Kohlenstaubgefahr brachten das Ammonnitrat als Bestandteil von Sprengstoffen seit den Achtzigerjahren des vorigen Jahrhunderts in den Vordergrund. Indem man das Ammonnitrat mit verbrennlichen Substanzen mischte, gelangte man zur Konstruktion der handhabungssicheren Sprengstoffe, wie beispielsweise der FAVIERschen Sprengstoffe (1884), die gegen Stoß und Reibung praktisch unempfindlich sind, in Berührung mit Feuer ohne Explosionserscheinung abbrennen, große chemische Haltbarkeit zeigen und nur gegen die Anziehung von Feuchtigkeit geschützt werden müssen. Bei der Prüfung derartiger Sprengstoffe auf Schlagwettersicherheit im Jahre 1887 erwiesen sich Sekurit und Roburit dem bis dahin allein gebrauchten Schwarzpulver gegenüber als weit zuverlässiger; auch war die Beschaffenheit ihrer Schwaden so günstig, daß die Arbeit in der Grube unmittelbar nach dem Schuß wieder aufgenommen werden konnte. Seitdem hat die Fabrikation der ammonnitrathaltigen Sprengstoffe einen großen Umfang angenommen.

Gelegentlich einer systematischen Untersuchung mannigfaltiger chemischer Substanzen und Mischungen auf Explosibilität geriet SPRENGEL im Jahre 1871 an die Pikrinsäure, welche bis dahin nur als Farbstoff für Seide und Wolle verwendet worden war. Er wies auf deren Detonationsfähigkeit unter dem Einfluß einer Knallquecksilbersprengkapsel hin, ohne aber seiner eigenen Anregung weitere Folge zu geben. Erst TURPIN hob (1886) den Wert der Pikrinsäure im geschmolzenen und wiedererstarrten Zustande als Granatfüllung hervor und brachte es dahin, daß sie wegen ihrer großen Sprengkraft und chemischen Stabilität die Schießbaumwolle auf vielen Gebieten verdrängte. Seit dem Jahre 1902 und besonders im Weltkriege ist sie nun ihrerseits durch das Trinitrotoluol ersetzt worden, welches, obschon etwas weniger sprengkräftig, doch verwendungsfähiger und leichter zu handhaben ist, da es mit Metalloxyden keine explosiblen Salze bildet, leichter schmilzt und weniger giftig ist.

Bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts fanden die schon lange gekannten Chloratmischungen wegen ihrer hohen Empfindlichkeit gegen Stoß und Reibung geringe Beachtung. Seitdem ist ihnen der Umstand zu gute gekommen, daß Chlorate wie auch Perchlorate auf dem Wege elektrochemischer Gewinnung leicht zugängliche Substanzen geworden sind. Durch Behandlung der Chloratmischungen mit fetten Ölen, Nitrokohlenwasserstoffen u. dgl. gelang es STREET (1897), die entgegenstehenden Schwierigkeiten zu überwinden und den Cheddit als einen der ersten derartigen Sprengstoffe in die Technik einzuführen.

Unter dem Zwange der Kriegswirtschaft entwickelte sich seit dem Jahre 1914, vorzugsweise in Deutschland, das von LINDE (1895) angeregte Sprengen mit Hilfe von flüssigem Sauerstoff. An Energieinhalt übertreffen die Flüssige-Luft-Sprengstoffe alle handfertigen Sprengmittel, doch sind die aus ihrer schnellen Veränderlichkeit erwachsenden Hemmnisse noch nicht völlig überwunden.

Alle diese Fortschritte auf dem Gebiete der Explosivstoffchemie wären für die Praxis unfruchtbar geblieben, wenn nicht die Frage, wie man solche Sprengkräfte zuverlässig frei mache, zuvor eine grundsätzliche Lösung gefunden hätte. Von größter Bedeutung für die Entwicklung der Sprengtechnik zu ihrem heutigen Umfange erwies sich deshalb die Erfindung der Sprengkapsel durch NOBEL im Jahre 1864. Indem dieser zeigte, daß die Knallquecksilbersprengkapsel auch da noch eine explosive Umsetzung herbeiführen kann, wo die Schwarzpulverzündung versagt, gewann der Kreis der explosionsfähigen Substanzen sehr an Ausdehnung. Eine wesentliche Vervollkommnung sowohl in bezug auf Initiiervermögen wie Haltbarkeit erfuhr die Sprengkapsel dadurch, daß man ihren Knallquecksilbersatz durch Bleiazid ersetzte (1908) und des weiteren an sich nicht initiierende, sprengkräftige Substanzen, wie Trinitrotoluol (1901), Tetranitromethylanilin, zur Füllung der Sprengkapseln mitbenutzte.

Das älteste und einfachste Zündmittel war die Stoppine, ein mit feinkörnigem Schwarzpulver gefüllter Strohhalm, der selbst durch einen darangeklebten Schwefelfaden entzündet wurde. Von allgemeinerer Anwendbarkeit, brauchbar auch für nasse Bohrlöcher, war die von BICKFORD im Jahre 1831 erfundene Zündschnur, eine Hanfschnur mit eingelegter Seele von langsam brennendem Schwarzpulver, geteert oder mit Guttapercha überzogen. Behufs rascherer Übertragung der Zündung von einer Zündstelle auf mehrere Sprengladungen kamen die Schnellzündschnüre auf und seit 1904 die mit brisanten Sprengstoffen gefüllten Detonationszündschnüre.

Am Schluß dieses geschichtlichen Überblicks wäre auch der Förderung zu gedenken, welche die chemische Technik auf dem vorliegenden Gebiet durch Ausbildung von Methoden für die Prüfung der Explosivstoffe auf Leistungsfähigkeit, chemische Beständigkeit, Schlagwettersicherheit u. s. w. erfahren hat. Der Probemörser und das ballistische Pendel dienten schon im 18. Jahrhundert zur Beurteilung der Güte des Schwarzpulvers; aber erst durch Messung des Gasdrucks mit Hilfe des RODMANschen Schnittapparats (1857) oder des NOBLEschen Stauchzylinders (1861) gewann die Konstruktion besseren Schießpulvers eine sichere Grundlage. Indem SARRAU und VIEILLE im Jahre 1881 die Geschwindigkeit der Drucksteigerung in geschlossenen Bomben bei verschieden stark gedichteten Explosivkörpern maßen, schufen sie festen Boden für den bald darauf erfolgenden Aufbau des gelatinierten rauchlosen Pulvers. Um den Begriff der Brisanz von Sprengstoffen zahlenmäßig festzulegen, empfahl BECKERHINN 1877 die später nach TRAUZL benannte Bleiblockprobe. Die Frage der chemischen Beständigkeit von Schießwolle veranlaßte ABEL 1865, seine Jodprobe auszubilden, die dann auch auf alle übrigen Sprengstoffe Anwendung fand, und seit 1900 entstanden die heute den Ausschlag gebenden quantitativen Prüfungsweisen für Schieß- und Sprengmittel. Die Herstellung schlagwettersicherer Sprengstoffe verdankt ihren raschen Aufschwung teils dem Prüfungsverfahren in Versuchsstrecken nach LOHMANNS Vorschlag (1885), teils den Anregungen von SIERSCH (1876), welcher durch Photographieren der Explosionsflamme einen vorläufigen Anhalt für die Beurteilung der Schlagwettersicherheit von Sprengstoffen gegeben hatte.

Kapitel 1. *Allgemeines.*

Die chemische Umwandlung, welche der Explosion von sprengkräftigen Substanzen zugrunde liegt, ist in ihrer einfachsten Gestalt ein Zerfall des Moleküls in seine Elementarbestandteile. Reibt man Bleiazid, PbN_6, in einer Porzellanschale, so detoniert es und liefert als Explosionsprodukte Bleidampf und Stickstoff. Weit häufiger findet man als Reaktionsergebnis einer explosiven Umwandlung eine andere Verteilung des im Molekül vorhandenen Sauerstoffs, indem die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff sich mit Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser verbinden oder, falls der Sauerstoff nicht in hierfür ausreichender Menge vorhanden

ist, auch Kohlenoxyd, Methan und freier Wasserstoff entstehen. So wandelt sich das Nitroglycerin, wenn es detoniert, wie folgt um:

$$4\,C_3H_5(O \cdot NO_2)_3 = 12\,CO_2 + 10\,H_2O + 6\,N_2 + O_2.$$

Um vieles verwickelter kann die explosive Reaktion zwischen Molekülen verschiedener Substanzen verlaufen, wie an dem Beispiel des Kohlencarbonits, eines ehemals technisch hervorragenden Sprengstoffs, zu ersehen ist:

$$110\,C_3H_5(O \cdot NO_2)_3 + 337\,KNO_3 + 244\,C_6H_{10}O_5 + 4\,Ba(NO_3)_2 + 5\,Na_2\,CO_3 =$$
$$= 644\,CO_2 + 456\,CO + 505\,H_2O + 201\,CH_4 + 421\,H_2 + 330\,N_2 + 323\,KHCO_3 + 10\,NaHCO_3 +$$
$$+ 4\,BaCO_3 + 14\,KCN + 147\,C$$

Hier finden sich neben den gas- und dampfförmigen Substanzen, welche bei jedem Explosionsvorgang frei werden, auch zahlreiche feste Körper.

Eine notwendige Begleiterscheinung solcher chemischen Umwandlungen, ohne die eine Explosion überhaupt nicht zustande kommen würde, ist zunächst die dabei auftretende Wärmeentwicklung. Alle explosiven Umwandlungen erfolgen unter Freiwerden von Wärme, gleichgültig, ob der Sprengstoff selbst seine Bildung einer wärmebindenden (endothermen) oder einer wärmeentwickelnden (exothermen) Reaktion verdankt. Diese Wärmemenge, unter vergleichbaren Bedingungen ermittelt, ist ein Maß für den Energieinhalt der Explosivstoffe. Ebenso wie man die Wärmeentwicklung von Heizstoffen bei ihrer Verbrennung in der calorimetrischen Bombe als Maß für deren Heizwert benutzt, so kann man auch die Explosionswärme der Explosivstoffe zur Beurteilung ihrer maximalen Arbeitsfähigkeit heranziehen. Ein Blick auf Tabelle 1 läßt erkennen, welch beträchtliche Unterschiede

Tabelle 1. Energieinhalt einiger Explosivstoffe.

Bezeichnung	Explosionswärme von 1 *kg* Explosivstoff (Wasser flüssig) *Cal.*
Sprengluftpatronen (60% Kieselgur + 40% Paraffin)	5500
Nitroglycerin — 10% Aluminium	1800
Sprenggelatine (7% Kollodiumwolle)	1640
Gurdynamit (25% Kieselgur)	1300
Gelatinedynamit (62% Nitroglycerin)	1200
Chloratsprengstoff Cheddit	1200
Nitroglycerinpulver Cordit	1250
Schießbaumwolle (13% Stickstoff)	1000
Kollodiumwolle (11% Stickstoff)	800
Nitrocellulosepulver	900
Ammonnitrat + 10% Nitronaphthalin	930
Ammonsalpetersprengstoff Wetterastralit	600
Pikrinsäure	810
Trinitrotoluol	730
Schwarzpulver (für Jagdzwecke)	700
Knallquecksilber	410
Bleiazid	390

unter den typisch wichtigsten Explosivstoffen hinsichtlich ihrer maximalen Arbeitsfähigkeit vorhanden sind. Weitaus an der Spitze stehen die Sprengluftpatronen. Energiereiche Sprengstoffe sind auch Nitroglycerin und seine Abkömmlinge Sprenggelatine, Dynamit, Nitroglycerinschießpulver. An dritter Stelle folgen Schießbaumwolle, Nitrocellulosepulver, Ammonsalpetersprengstoffe, die aromatischen Nitrokörper und Schwarzpulver. Den Beschluß machen Knallquecksilber und Bleiazid.

Auffällig erscheint, daß die letztgenannten Sprengstoffe hinsichtlich ihres Energieinhalts so tief in der Reihe stehen. Indessen liegt ihre Bedeutung keineswegs auf dem besonderen Gebiet der zum Sprengen dienenden Explosivstoffe, da sie fast ausschließlich als wirksamstes Zündmittel für andere Sprengstoffe verwendet werden. Ganz allgemein stellt sich die Verwertung der Explosivstoffe im praktischen Gebrauch anders dar, als aus dem Energieinhalt geschlossen werden

könnte. Ein tieferes Eindringen in den Gegenstand lehrt, daß die Explosionswärme nur bei einander nahestehenden Explosivstoffen als Maß für deren relative Wirksamkeit betrachtet werden darf, u. zw. deswegen, weil dann die technische Ausnutzung annähernd die gleiche ist.

Obschon die Explosivstoffe ihre gewaltige Arbeitsfähigkeit in erster Linie dem Umstande verdanken, daß in ihnen viel chemische Energie in einem kleinen Volumen aufgespeichert ist, so ist doch ihr Vorrat an Energie nichts weniger als außergewöhnlich groß und selbst in kräftigen Explosivstoffen immer noch beträchtlich kleiner als im geringwertigsten Heizmittel. 1 *kg* Petroleum liefert bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser etwa 12 000 *W. E.*, Holzkohle etwa 8000, trockenes Holz bis zu 4000, Gurdynamit aber höchstens 1300 *W. E.* Was an den Explosivstoffen geschätzt und teuer bezahlt wird, was ihnen ihre Bedeutung für die Technik auch in Zukunft sichern wird, das ist eben nicht ihre Verwertbarkeit als Energiequelle, sondern ihre Fähigkeit, die aufgespeicherte Energie innerhalb eines sehr kurzen Zeitraums abzugeben.

Ebensowenig wie im Heizwesen, läßt sich die zur Verfügung stehende Energie in der Sprengtechnik oder Ballistik voll in Arbeit umsetzen. Unter besonders günstigen Bedingungen, in gut konstruierten Feuerwaffen, beim Sprengen geschlossener Eisenmassen u. dgl., kann die Ausnutzung der Energie der Explosivstoffe ein Drittel des oben angegebenen Höchstbetrags erreichen; im allgemeinen ist sie weit geringer. Immerhin genügt sie, wie die Erfahrung lehrt, um mit Hilfe der Explosivstoffe Leistungen zu vollbringen, welche auf andere Weise und mit anderen Mitteln unausführbar wären oder nur unter Aufwand außerordentlich großer Mengen an Zeit und Geld ermöglicht werden könnten.

Bei experimenteller Ermittlung des Energieinhalts von Explosivstoffen muß mit der Tatsache gerechnet werden, daß die Explosionswärme nicht immer eine konstante Größe ist. Sobald ein verschiedener Reaktionsverlauf stattfindet und infolgedessen die Explosionsprodukte nach Art und Menge wechseln, fällt auch der Betrag der freiwerdenden Wärme verschieden aus. Am größten ist er dann, wenn der Explosivstoff völlig zu Kohlensäure und Wasser verbrennt, was in der Regel der Fall ist, wenn hinreichend Sauerstoff zugegen ist, sei es im Sprengstoff selbst, sei es, daß die Explosion in einer mit Sauerstoffgas unter Druck gefüllten Calorimeterbombe ausgeführt wird. Explosionswärme und Verbrennungswärme decken sich in diesem besonderen Fall. Bei Mangel an Sauerstoff kann naturgemäß keine völlige Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser stattfinden, und es treten dann, je nach den Umständen, Zwischenprodukte von kleinerer Bildungswärme in größerer oder geringerer Menge auf.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Explosionswärme vom Reaktionsverlauf.

Gewicht der Schießwolle auf 1 *l* Innenraum der Bombe bezogen *g*	Zersetzungsschema für Schießwolle von 12,75% Stickstoffgehalt, entsprechend der Formel: $4\,[C_{24}H_{30}(NO_2)_{10}O_{20}]$	Explosionswärme *Cal.*
50	$26\,CO_2 + 61\,CO + 34\,H_2 + CH_4 + 31\,H_2O + 20\,N_2$	818
150	$30\,CO_2 + 58\,CO + 34\,H_2 + 2\,CH_4 + 29\,H_2O + 20\,N_2$	830
300	$41\,CO_2 + 49\,CO + 24\,H_2 + 11\,CH_4 + 29\,H_2O + 20\,N_2$	900
500	$54\,CO_2 + 36\,CO + 16\,H_2 + 17\,CH_4 + 30\,H_2O + 20\,N_2$	1015

Welch beträchtliche Unterschiede infolge abweichender Beeinflussung des chemischen Umwandlungsvorgangs in den entwickelten Wärmemengen beobachtet werden, zeigen Versuche mit Schießbaumwolle, die in einem Explosionscalorimeter abgeschossen wurde. Indem man das Gewicht der Schießwolle, auf 1 *l* Innenraum (Laderaum) der Bombe bezogen, vermehrte, erhöhte man zugleich den Explosionsdruck und verlangsamte man die Abkühlung der Explosionsprodukte. Unter diesen Bedingungen traten wärmeliefernde Umsetzungen und Verschiebungen in der Endzusammensetzung der Gase ein, dem in Tabelle 2 gegebenen Schema entsprechend. Die herkömmlichen Zahlenangaben über die Höhe der Explosionswärme von Explosivstoffen beziehen sich deswegen auf ein bestimmtes Verhältnis vom Gewicht des Explosivstoffs zu dem Innenraum des Explosionsgefäßes. Mit Rücksicht

auf die Beanspruchung dieses Apparats auf Festigkeit wird nur eine geringe Menge Explosivstoff verwendet, etwa der Ladedichte (s. u.) 0,0148 entsprechend. Diese explosive Umwandlung wird in einer mit elektrischer Zündvorrichtung versehenen Explosionsbombe vorgenommen. Letztere befindet sich in einem Wassercalorimetergefäß, dessen Temperatur mit Hilfe von Rührwerk und sehr empfindlichem Thermometer auf konstanter Höhe gehalten wird. Man beobachtet die durch den Explosionsvorgang verursachte Temperatursteigerung. Diese, mit dem Wasserwert des erwärmten Apparats multipliziert, ergibt die bei der Explosion freigewordene Wärmemenge (s. Brennstoffe, Bd. **II**, 647).

Allen explosiblen Substanzen eigentümlich ist ferner ihre größere oder geringere Empfindlichkeit gegen äußere Einwirkungen mannigfacher Art. Ein Explosivstoff heißt umso sensibler, je weniger Energie erforderlich ist, um die explosive Umwandlung einzuleiten. Ein sehr hoher Grad von Sensibilität ist im allgemeinen unerwünscht; denn er erschwert die sichere Handhabung; aber auch ein zu geringer Grad von Sensibilität erweist sich als nachteilig für die Auswertung der Sprengstoffenergie, da alsdann auch die stärksten zur Verfügung stehenden Zündmittel die gewünschte Umsetzung nicht herbeizuführen vermögen. Über die in dieser Richtung vorkommenden Empfindlichkeitsunterschiede, insonderheit gegen Stoß, unterrichtet Tabelle 3, in welcher die Fallhöhe eines 2 *kg* schweren Gewichts, wobei Explosion des Sprengstoffs erfolgte, als Maß für dessen Sensibilität gewählt ist.

Tabelle 3. Sensibilität einiger Explosivstoffe.

Bezeichnung	Fallhöhe *cm*
Knallquecksilber	2
Nitroglycerin	4
Dynamit (25% Kieselgur)	7
Sprenggelatine (7% Kollodiumwolle)	12
Nitroglycerinpulver	20–30
Chloratsprengstoff Cheddit	32
Trinitrotoluol	57—90
Schwarzpulver	70
Schießwolle, mit 15% Wasser angefeuchtet	85
Ammonsalpetersprengstoff Roburit Ia	105
Natronsalpetersprengstoff Petroklastit	150
Ammonsalpetersprengstoff Fulmenit	über 180

Über die chemische und physikalische Ursache der ungleichen Sensibilität von Explosivstoffen ist man größtenteils auf Mutmaßungen und Analogieschlüsse aus verwandten Gebieten angewiesen. Ein Gemenge gleicher Volumina Chlor und Wasserstoff kann bekanntlich schon durch kurze Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, eine Sauerstoff-Wasserstoff-Mischung durch Einführen von etwas Platinschwamm zur Explosion gebracht werden. Offenbar hat man es hier mit Gassystemen zu tun, die bereits in langsamer Umwandlung begriffen sind, welch letztere nur einer hinreichenden Beschleunigung bedarf, um explosives Gepräge zu erlangen. Aber verallgemeinern läßt sich dieser Vorgang nicht und namentlich nicht ohne weiteres auf die technisch wichtigen Explosivstoffe übertragen, ganz abgesehen davon, daß manche von ihnen, wie Schießbaumwolle, bei der Explosion andere Produkte liefern als bei langsamem Zerfall. Als Ursache der ungleichen Sensibilität von chemisch einheitlichen Explosivstoffen vermutet man mit Wahrscheinlichkeit die Gegenwart unstabiler Atomgruppen und überhaupt einen lockeren Bau des Moleküls. In den Chloraten und Perchloraten findet sich die leicht lösbare Bindung $O-Cl$, in den Nitraten und Nitrokörpen die Atomverknüpfung $N=O$, in den Aziden $N=N$ und in den Fulminaten die Bindung $N=C$. Je mehr derartige Atomgruppen im Molekül vertreten sind, umso sensibler pflegt der Explosivstoff zu sein. Ein anderes die Empfindlichkeit steigerndes Moment liegt dann vor, wenn dem in lockerer Bindung befindlichen Sauerstoffatom Kohlenstoff, Wasserstoff oder irgend ein anderes verbrennliches Element angeboten wird, wobei die Loslösung unter hoher Wärmeentwicklung erfolgt, da die hierbei auftretenden Oxydationsprodukte Kohlensäure, Wasser u. s. w. hinsichtlich der Höhe der Wärmeentbindung obenan stehen. Selbst eine mechanische Beimischung von Kohlenstoff u. s. w. äußert sich in diesem Sinne. So wird das sehr wenig empfindliche Ammonnitrat erheblich

empfindlicher, wenn man ihm 1% Holzkohle beimischt. Auf ähnliche Ursachen mag die überaus große Sensibilität der Mischungen von Chlorat mit Zucker, Schwefel, Phosphor zurückzuführen sein.

Gegenüber manchen äußeren Einwirkungen, inbesondere den in der Praxis nicht immer vermeidbaren Beanspruchungen durch Stoß, Schlag, Reibung, spielt auch die physikalische Beschaffenheit des Explosivstoffes eine wichtige Rolle. Vornehmlich sind es Dichte, Krystallgröße, Bildsamkeit, welche auf die Sensibilität einen stärkeren Einfluß ausüben als Atomanordnungen, und es kann ein und dieselbe Substanz, je nach ihrem Aggregatzustande, sehr wechselnde Empfindlichkeitsgrade aufweisen. Stark gepreßtes Schwarzpulver explodiert infolge eines Schlages weniger leicht als bei niedrigem Druck hergestelltes der gleichen chemischen Zusammensetzung. Gurdynamit, welches durch einen Druck von 2000 kg/cm^2 auf eine D von 1,74 gebracht worden war, konnte nicht mehr mittels einer Sprengkapsel detoniert werden. Bleiazid zeigt eine mit wachsender Krystallgröße zunehmende Empfindlichkeit gegen Schlag und Reibung. Sehr merkwürdig ist, daß festes Nitroglycerin weniger sensibel gegen Stoß ist als flüssiges, gleichwohl aber teilweise gefrorene Nitroglycerinsprengstoffe eine größere Empfindlichkeit erkennen lassen als dieselben Sprengstoffe im normalen Zustande. Vielleicht spielen hierbei noch nicht näher gekannte Umstände mit, die eine örtliche Konzentration des Impulses begünstigen, so daß Explosion schon bei Einwirkungen erfolgt, auf die sonst nur viel sensiblere Substanzen in gleichem Maße reagieren.

Daß mit steigender Temperatur die Sensibilität in der Regel wächst, erklärt sich ungezwungen aus der Tatsache, daß wärmeentwickelnde Reaktionen durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Wenn ein solcher Einfluß nicht immer, namentlich bei Versuchen mit plastischen Sprengstoffen, deutlich zum Ausdruck kommt, so hängt dies wahrscheinlich damit zusammen, daß er durch einen anderen, in entgegengesetzter Richtung wirkenden aufgewogen wird. Mit Erhöhung der Temperatur wird die plastische Sprengstoffmasse weicher, nachgiebiger und hierdurch unempfindlicher gegen Stöße; in der Kälte dagegen wird sie härter, unnachgiebiger und dadurch wieder empfindlicher gegen Stöße.

Von seiten der Technik wird häufig die Anforderung gestellt, explosible Substanzen empfindlicher zu machen oder deren Sensibilität so weit zu verringern, wie der jeweilige Verwendungszweck oder Rücksichten auf den Transport erheischen. Harte, mit scharfen Kanten versehene Beimischungen, wie Sand, Glaspulver, erhöhen die Sensibilität gegen Schlag und Reibung. Andere Zusätze von der Art, daß sie dem Explosivstoff das Ausweichen erleichtern, wie feste Öle, oder dessen kleinste Teile mit einer elastischen Hülle umgeben, z. B. Kautschuk, vermindern die Sensibilität. Auf solchem Wege wurde bei Chloratsprengstoffen, die ehedem von einer Nutzbarmachung in der Sprengtechnik ausgeschlossen schienen und deren Beförderung nicht gestattet war, ein so durchschlagender Erfolg erzielt, daß sie sich in kurzer Zeit ein großes Anwendungsgebiet erobern konnten.

Die Frage der Sensibilität von Explosivkörpern steht in der Tat im engsten Zusammenhange mit der anderen der Transportfähigkeit dieser Substanzen auf Land- und Wasserwegen. Beiden Fragen kommt allgemeinere Bedeutung zu, indem sie nicht allein die wirtschaftliche Entwicklung der Sprengtechnik fördern oder hemmen, sondern auch in das Interesse der Allgemeinheit eingreifen, sei es, daß neue Sprengstoffe zum Verkehr zugelassen, sei es, daß von den bekannten große Mengen versendet werden sollen. Die Eisenbahn- und Polizeibehörden haben deshalb sehr scharfe Transportbedingungen erlassen und schließen manche explosible Substanz von der Beförderung überhaupt aus.

Behufs Ermittlung der Sensibilität von Explosivstoffen bedient man sich mannigfaltiger Prüfungsmethoden, von denen hier nur die wichtigsten, die Fallhammerprobe und die Reibungsprobe, genannt seien.

Die Fallhammervorrichtung (Abb. 356) besteht aus einem Fallbär mit Aufhängevorrichtung, 2 Schienen zur Führung des Fallgewichts und einem Amboß aus gehärtetem Stahl, der in eine gußeiserne, in solidem Mauerwerk verankerte Unterlage eingelassen ist. Etwa 0,05–0,1 *g* des fein zerteilten, vorgetrockneten Explosivstoffs werden in dünner Schicht auf dem Amboß ausgebreitet und mit einem kurzen, gehärteten Stahlstempel bedeckt. Es kommen 2 Fallbären zur Anwendung, einer von 2 *kg* und ein schwererer von 10 *kg* Gewicht. Bei jeder Fallhöhe werden 6 Versuche, jedesmal mit einer neuen Probe, ausgeführt; das Gewicht läßt man nur einmal niederfallen. Als Versuchstemperatur ist 15–20° gewählt worden. Diejenige Fallhöhe, bei welcher die Sprengstoffprobe anfängt, regelmäßig – u. zw. unter 6 Versuchen mindestens einmal – zu detonieren, was durch deutlichen Knall oder vollständige Verpuffung erkennbar wird, ist ein Maß für den Empfindlichkeitsgrad.

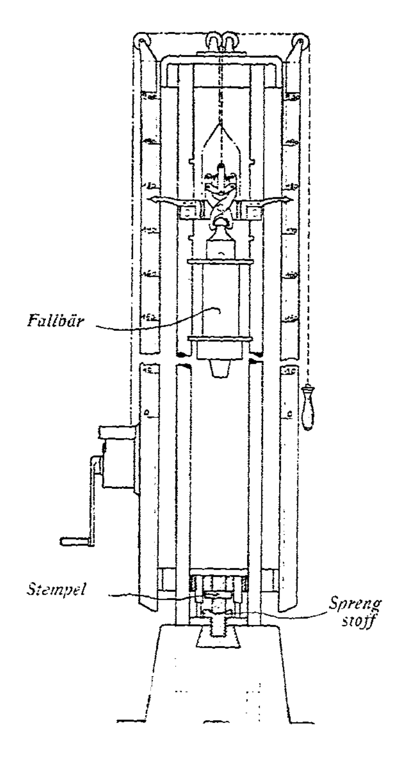


Abb. 356.
Fallhammervorrichtung.

Für die Reibungsprobe verwendet man einen unglasierten Porzellanmörser von 10 *cm* innerem Durchmesser und 6 *cm* Höhe mit unglasiertem Pistill. Man führt 0,05 *g* Explosivstoff ein und beobachtet, ob leises oder heftiges Knistern, geringe örtliche Verkohlung oder ähnliche Merkmale beim Reiben auftreten.

Hinsichtlich weiterer Prüfungsmethoden auf Sensibilität von Explosivstoffen sei auf die „Bestimmungen über die Prüfung von Sprengstoffen gemäß Anlage C Ia der Deutschen Eisenbahn-Verkehrsordnung vom 1. April 1909" verwiesen.

Die im vorstehenden besprochene Bedingung der Sensibilität, ebenso wie die zuvor erörterte der Wärmeentwicklung im Verlauf der chemischen Umwandlung, sind unerläßliche Merkmale explosionsfähiger Substanzen; indessen gewinnen beide Faktoren ihre volle Bedeutung erst unter der Mitwirkung eines dritten, nicht weniger wichtigen, nämlich der Bedingung einer geeigneten Initialzündung. Man versteht darunter allgemein den Impuls, welchen sensible, einer exothermen Umwandlung zugängliche Substanzen bedürfen, um explosiv zu zerfallen. Indem zunächst der Widerstand, welcher sowohl bei chemischen Individuen als auch ganz besonders bei heterogenen Mischungen dem freiwilligen Eintritt der explosiven Reaktion entgegenwirkt, überwunden werden muß, leistet die Initialzündung eine für den Explosionsvorgang wesentliche, obschon nur vorbereitende Arbeit.

An sich würde jede Art Energie imstande sein, explosive Umwandlungen herbeizuführen, und in der Tat kommen für besondere Zwecke sowohl die mannigfaltigen Formen der mechanischen Energie (Stoß, Druck, Reibung) wie die der strahlenden Energie (Wärme, Elektrizität, ultraviolettes Licht) oder auch chemische Energie zur Verwendung. Für die Initiierung der Explosivstoffe, die sich diesen verschiedenen Initialimpulsen gegenüber sehr ungleich verhalten, ist aber die Wahl des geeignetsten eine Hauptaufgabe von Laboratorium und Technik. Schwarzpulver reagiert leicht auf Zündung mit einer Flamme, verhältnismäßig schwer gegen Schlag; andere Sprengstoffe, wie Dynamit, Chloratmischungen, verhalten sich umgekehrt. Bleiazid gehört zu den gegen Stoß und Schlag sensibelsten Explosivstoffen, jedoch zu den unempfindlichsten hinsichtlich des auslösenden Einflusses von Wärme. Auch der weitere Verlauf der explosiven Umwandlung wird in so hohem Grade von der Beschaffenheit und Intensität des Initialimpulses beeinflußt, daß man nicht mit Unrecht gesagt hat, die explosive Leistung hänge mehr vom Initialimpuls als vom Sprengstoff ab. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte haben von den vielen möglichen Initialimpulsen nur diejenigen Bedeutung erlangt, welche Zuverlässigkeit mit sicherer Handhabung verbinden.

Die einfachste Zündweise besteht in örtlicher Erhitzung des Explosivstoffs durch Flamme, glühenden Draht, elektrischen Funken. Sie eignet sich für Schwarzpulver und schwarzpulverähnliche Mischungen, für Knallquecksilber und Bleiazid, also für Explosivstoffe recht verschiedenen Charakters, die man gleichwohl, weil sie ohne andere Anregung als die einer genügenden Temperaturerhöhung die

gewünschte chemische Umwandlung eingehen, mit dem gemeinsamen Namen „direkt explodierbare Sprengstoffe" belegt hat. Es gibt auch Substanzen, zu denen beispielsweise das Kaliumchlorat gehört, die bei allmählich steigender Erhitzung nicht explosibel sind, sondern erst dann, wenn man sie plötzlich einer viel höheren Temperatur als der der beginnenden Zersetzung entsprechenden aussetzt.

Die Schlag- und Stoßzündung kann auf die vorbehandelte Zündweise zurückgeführt werden, sofern man annimmt, daß die plötzlich vernichtete kinetische Energie des Schlages oder Stoßes als Temperaturerhöhung der betreffenden Stelle ganz oder teilweise wirksam werde. Diese Art Initialimpuls ist es, welche z. B. bei der obenerwähnten Methode der Prüfung von Sprengstoffen aller Art mit Hilfe des Fallhammers zur allgemeinen Anwendung kommt. Sie betätigt sich leicht in unvorhergesehener Weise und hat bei Unglücksfällen mit Sprengstoffen häufig eine verhängnisvolle Rolle gespielt.

Von noch vielseitigerer Anwendbarkeit ist die Sprengkapselzündung, die man als eine Kombination von Funken- und Schlagzündung, welche unter sehr hohen Drucken in Wirkung tritt, aufzufassen pflegt. Die Sprengkapselzündung führt auch in solchen Fällen noch eine explosive Umsetzung herbei, wo die vorgenannten Zündungsarten versagen; sie hat infolgedessen den Kreis explosionsfähiger Systeme sehr erweitert. Manche organische Nitrokörper, wie Dinitrotoluol, die man als harmlose Substanzen hinsichtlich Explosionsgefahr zu betrachten gewohnt ist, wurden mit Hilfe jener Zündung als sprengkräftig erkannt. Da selbst die Sprengkapsel zuweilen ungenügende Intiierwirkung entfaltet, so hat man sie zu verstärken gesucht und ist auch dazu gekommen, sie mit besonderen Zündpatronen zu verbinden oder mit Zündröhren, die durch die Sprengstoffladung hindurchgehen.

Ein bisher wenig benutzter, aber entwicklungsfähiger Initialimpuls ist die Zündung durch Kumulationswellen. Er besteht darin, daß man einen Zusammenstoß zweier Explosionswellen innerhalb des Sprengstoffs hervorruft (*D. R. P.* 245 087). Unter Umständen benutzt man die Fähigkeit der Explosionswellen, sich auch außerhalb des explodierenden Sprengstoffs durch andere Medien, wie Luft, Wasser, zu verbreiten und dann noch initiierend auf einen zweiten Sprengstoff zu wirken. Man spricht in diesem Fall von einer Zündung durch Übertragung (Influenz).

Von der weiteren Steigerung der Leistungsfähigkeit solcher Initialimpulse, insbesondere der Sprengkapselzündung, hängt die Ausdehnung des Gebiets der explosionsfähigen Körper ab, da naturgemäß nur solche Substanzen für die technische Verwendung als Sprengstoffe in Betracht kommen, für welche uns geeignete Initialzündungen zu Gebote stehen. Der innere Grund für die Überlegenheit der Sprengkapselzündung über alle älteren Initialimpulse liegt in der Tatsache, daß die durch Sprengkapseln ausgelösten Explosionsvorgänge mit außerordentlich großer Geschwindigkeit verlaufen. Überhaupt ist die Geschwindigkeit, mit welcher die explosive Umwandlung vor sich geht, bestimmend für die Leistung und den Charakter eines Explosionsvorgangs. Je nachdem diese Geschwindigkeit groß oder klein ist, gewinnt auch die Explosion verschiedenes Gepräge; man spricht bei geringer Geschwindigkeit von einer Verbrennung oder Explosion, bei hoher von einer Detonation, die man auch als „Explosion zweiter Ordnung" bezeichnet. Seitdem man es gelernt hat, durch Wahl geeigneter Zündmittel — von anderen Maßnahmen abgesehen — die Geschwindigkeit explosiver Vorgänge zweckmäßig zu beeinflussen, ist man auch in den Stand gesetzt, die zur Verfügung stehenden Explosivstoffe den jeweiligen technischen Verwendungsarten besser als früher anzupassen.

Wenn man den Vorgang der Explosion eines Sprengstoffs in seine Phasen zerlegt, so erkennt man, daß zunächst Auslösung durch den Initialimpuls und darauf Fortschreiten der explosiven Umwandlung innerhalb der Sprengstoffmasse stattfindet. Im ersten Stadium des Explosionsvorgangs löst der Initialimpuls, z. B. der Feuerstrahl der Zündschnur, die chemische Umwandlung an einer begrenzten Stelle des

Explosivstoffs aus. Von diesem Augenblick an und von der gedachten Stelle aus übernimmt die Sprengstoffmasse selbst die Rolle des Initialimpulses und bewirkt im zweiten Stadium das Fortschreiten der explosiven Reaktion. Beide Vorgänge brauchen Zeit. Die Sprengstoffmasse muß an irgend einer Stelle so hoch erhitzt werden, daß die Wärmeentbindung der eingeleiteten Reaktion, auf die Zeiteinheit bezogen, überwiegt gegenüber dem unvermeidlichen Wärmeverlust infolge Leitung oder Strahlung; andernfalls würde der explosive Vorgang überhaupt nicht zustande kommen. Je intensiver daher der Wärmeimpuls ist, umso rascher erlangt die betreffende Stelle die zu ihrer explosiven Umwandlung erforderliche Temperaturhöhe, die man als Entzündungstemperatur bezeichnet. Die durch Sprengkapseln ausgelösten Explosionsvorgänge verdanken ihren besonderen Charakter dem Umstande, daß sie infolge ihrer großen Geschwindigkeit nahezu adiabatisch verlaufen, d. h. es ist die in der Zeiteinheit durch Wärmestrahlung oder Wärmeleitung entzogene Wärmemenge verschwindend klein gegenüber der gleichzeitig von der chemischen Reaktion sehr schnell entwickelten Wärmemenge.

Die Geschwindigkeiten, um die es sich bei Explosionsvorgängen handelt, sind recht ansehnlich und daher nur schwierig messend zu verfolgen. Während es aber wohl gelungen ist, die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Explosion in einer Sprengstoffmasse fortpflanzt, mit einiger Genauigkeit zu ermitteln, konnten für die Geschwindigkeit der Auslösung der explosiven Umwandlung wegen der rasch anwachsenden, hohe Grade erreichenden Temperaturen und Drucke keine zahlenmäßigen Angaben bisher gewonnen werden. Unser Einblick in dieser Richtung beschränkt sich auf Auslösungsvorgänge, die bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und Drucken mit entsprechend geringen Geschwindigkeiten vonstatten gehen. Eine technisch wichtige Frage ist hier der Einfluß der Temperatur, weil die durch Wärmezufuhr erhöhte Zerfallgeschwindigkeit mit der anderen Frage der Lagerbeständigkeit von Explosivstoffen eng verknüpft ist.

Der Reaktionsverlauf bei allmählicher Zersetzung von Nitrocellulose (Mitt. Zentralstelle Neubabelsberg, H. 2 und 3 [1900–1902]) unterscheidet sich von der explosiv verlaufenden Umwandlung unter anderm dadurch, daß nicht allein gasförmige, sondern auch feste Produkte in Gestalt eines stickstoffhaltigen Rückstandes auftreten.

Eine Art der Ausführung solcher Untersuchungen, welche als Stabilitätsmethode für Nitrocellulose in den Schießwollfabriken Eingang gefunden hat, besteht darin (Abb. 357), daß man 2,5 *g* der bei 40° vorgetrockneten Nitrocellulose auf 135° erhitzt (in *Z* und *B*) und die flüchtigen, stickstoffhaltigen Spaltungsprodukte in dem Maße, wie sie sich bilden, mit Hilfe eines Kohlensäurestroms (aus *E* durch *W* und *C*) über glühendes Kupfer (in *U*) leitet. Die abgespaltenen Stickstoffoxyde verwandeln sich vollständig in Stickstoff, welchen man über Natronlauge (in *G*) auffängt und dessen Volumzuwachs in der Zeiteinheit – $^{1}/_{4}{}^{h}$ – man bestimmt.

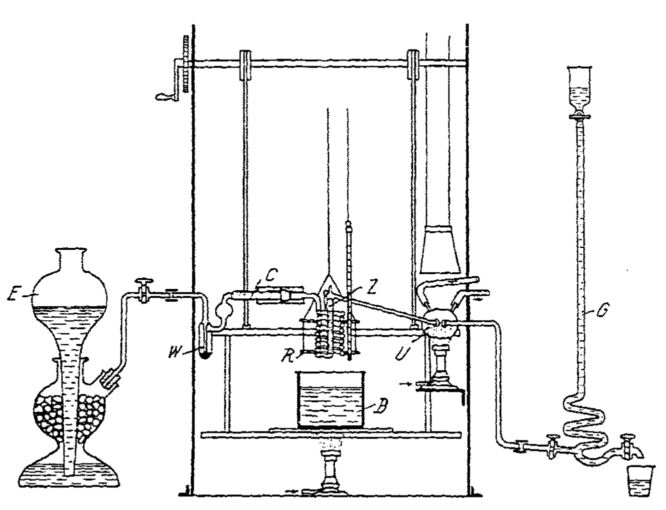


Abb. 357.
Apparat zur Prüfung der Stabilität von Schießbaumwolle.

Bei Anwendung stabiler Nitrocellulose sind die in gleichen Zeiten während einer längeren Versuchsdauer abgegebenen Stickstoffmengen gleich, u. zw. für jede Nitrierungsstufe der Cellulose von ihr eigenem, bestimmtem Betrage. Auch für andere Temperaturen als die oben gewählte von 135° erweist sich diese Zersetzungsgeschwindigkeit als konstant, so daß unter Benutzung der allgemeinen Gleichung, welche die Beziehung zwischen Temperatur t und Geschwindigkeit k einer Reaktion angibt: $\log k = a + b \cdot t$ (worin a und b Konstanten sind), der Zuwachs an Geschwindigkeit für ein beliebiges Temperaturintervall errechnet werden kann.

Es ergibt sich eine Vervierfachung der Zersetzungsgeschwindigkeit für je 10°, also ein sehr schnelles Anwachsen der Geschwindigkeit mit der Temperatur. Man erkennt hieraus die praktische Bedeutung einer Temperaturverminderung um 10° für die gute Erhaltung von Explosivstoffvorräten, beispielsweise in den Munitionskammern der Kriegsschiffe durch Einführung der künstlichen Kühlung.

Nicht wesentlich anders als Nitrocellulose verhält sich hinsichtlich des allmählichen Zerfalls unter dem Einfluß einer Temperatursteigerung das Nitroglycerin, eine sprengkräftige Substanz, von der ebenfalls Lagerbeständigkeit gefordert werden muß. Auch für Nitroglycerin folgt aus ähnlichen Versuchen (*Journ. chem. Soc. London* **95**, 1241 [1909]) eine Vervierfachung der Zersetzungsgeschwindigkeit für je 10°; aber bei gleicher Temperaturhöhe zerfällt Nitroglycerin etwa 10mal rascher als Nitrocellulose. Unter gewissen Bedingungen ist demnach Nitrocellulose ein weit stabilerer Explosivstoff als Nitroglycerin, was jedoch nicht ausschließt, daß letzterer für technische Anwendungen beständig genug ist.

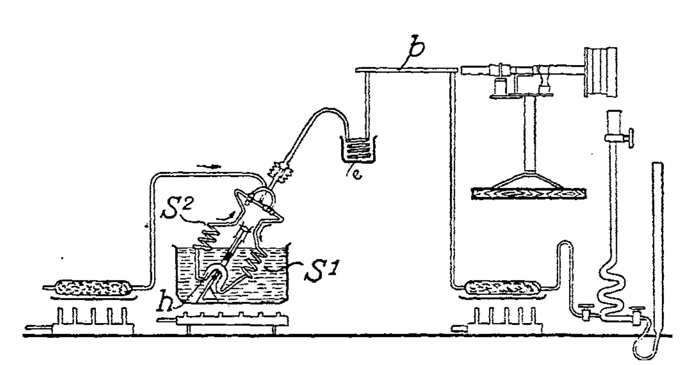


Abb. 358. Apparat zur Ermittlung der Zersetzungsgeschwindigkeit von Nitroglycerin.

Die Flüchtigkeit des Nitroglycerins sowie Rücksichtnahme auf die erhöhte Explosionsgefahr zwangen bei Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit zu einer von der vorgenannten abweichenden Versuchsanordnung (Abb. 358). Zunächst wurde eine Lösung von Nitroglycerin in Aceton auf Glaswolle verteilt und das Lösungsmittel alsdann verdunsten gelassen, so daß eine äußerst dünne Haut Nitroglycerin auf der Glaswolle zurückblieb. Diese Glaswolle brachte man in eine hufeisenförmige Röhre *h*, welche durch einen eingefetteten und mit Quecksilber abgedichteten Stopfen verschlossen war. Ein Kohlensäurestrom kam von der Spirale rechts durch die Glaswolle zu der Spirale links oder umgekehrt, je nach der Stellung der Sperrhähne. Am oberen Ende des Apparats war eine eingeschliffene Verbindung, zwischen welcher und einem stützenden Zapfen am Boden der ganze Apparat um seine Achse gedreht werden konnte. Die Spirale S^1 tauchte zunächst in ein Ölbad von konstanter Temperatur; sie diente hier auch als Vorwärmschlange für die Kohlensäure. Die Spirale S^2 befand sich über dem erhitzten Bade, war durch Asbestplatten vor letzterem geschützt und außerdem durch einen Luftstrom gekühlt; sie hatte den Zweck, etwa verflüchtigtes Nitroglycerin zu kondensieren. Nach einer angemessenen Zeit wurde der Apparat um 180° gedreht, wobei die Spiralen ihre Funktionen wechselten; das in S^2 kondensierte Nitroglycerin gelangte so in das System zurück. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte strichen durch eine eisgekühlte Schlangenröhre *e* und dann durch eine Beobachtungsröhre *b*, in welcher die Konzentration derselben an Stickstoffdioxyd auf spektroskopischem Wege ermittelt wurde; auch konnten sie nach vorgängiger Reduktion zu Stickstoff über Kalilauge aufgefangen und in bestimmten Zeitabschnitten gemessen werden.

Auch die Zersetzung von Trinitrotoluol durch Wärme ist eingehend untersucht worden (Mémorial des poudres et salpêtres **16**, 40 [1911/12]). Sie vollzieht sich, mindestens für den Beginn der Erhitzung, ganz ähnlich derjenigen von Nitrocellulose oder Nitroglycerin; Trinitrotoluol ist aber als echter Nitrokörper (mit relativ geringem Sauerstoffgehalt) erheblich stabiler als die vorgenannten beiden Salpetersäureester, indem seine Zersetzungsgeschwindigkeit bei 180° nicht größer ist als die von Nitrocellulose bei 120°.

Es ist also ein allgemeines Merkmal der Explosivstoffe, daß ihre Zerfallgeschwindigkeit mit steigender Temperatur überaus rasch anwächst. Bei gewissen, ziemlich genau abgrenzbaren Temperaturen, die für die verschiedenen Explosivstoffe wegen ihrer ungleichen Stabilität nicht gleich hoch liegen, aber auch nicht sehr erheblich voneinander abweichen, kommt es zur Verpuffung, und solche Verpuffungstemperaturen werden in der Sprengtechnik als charakteristisches, leicht festzustellendes Merkmal für die einzelnen Explosivstoffe angesehen.

Man ist übereingekommen, als Verpuffungstemperatur eines Explosivstoffs diejenige Temperatur zu bezeichnen, bei welcher gemäß einer bestimmten Versuchsanordnung Verpuffung eintritt. Eine sehr verbreitete Arbeitsweise ist folgende: 0,1 *g* des zu prüfenden Explosivstoffs wird in einem starkwandigen, leicht verkorkten Reagensglas in ein zuvor auf genau 100° erhitztes Ölbad gebracht. Vermittels eines auf und ab bewegten Rührers wird die Temperatur des Bades gleichförmig gehalten. Man erhitzt langsam und regelmäßig derart weiter, daß die Temperatur um 5° pro 1′ steigt, und setzt dies so lange fort, bis Verpuffung der Probe erfolgt. Dann notiert man die Temperatur. Auf diese Art wurden die in Tabelle 4 vermerkten Verpuffungstemperaturen erhalten.

Tabelle 4.
Verpuffungstemperaturen einiger Explosivstoffe.

Bezeichnung	Verpuffungstemperatur Grad
Schießwolle (13% Stickstoff)	183–187
Kollodiumwolle (12% Stickstoff)	186–190
Schießwollpulver, feines Korn	173–176
„ grobes Korn	168–172
Nitroglycerin	160–220
Sprenggelatine (7% Kollodiumwolle)	180–200
Dynamit (25% Kieselgur)	180–200
Nitroglycerinpulver (40% Nitroglycerin)	170–180
Pikrinsäure	bis 225 keine Verpuffung
Trinitrotoluol	bis 225 keine Verpuffung
Nitrostärke	170–175
Knallquecksilber	160–165
Bleiazid	bis 225 keine Verpuffung
Schwarzpulver	bis 225 keine Verpuffung

Hervorzuheben ist, daß nur ordnungsmäßig hergestellte, haltbare Explosivstoffe Verpuffungstemperaturen von der angegebenen Höhe besitzen. Schlechtgewaschene Schießwolle z. B. kann schon bei 120° und noch tiefer liegenden Temperaturen verpuffen; man trocknet deshalb feuchte Nitrocellulose, deren Stabilität man nicht kennt, nur bei mäßigen Wärmegraden von etwa 40°. Die Bestimmung der Verpuffungstemperatur liefert dann ein Mittel, um den Zustand des Explosivstoffs rasch zu erkennen und fortlaufend zu überwachen.

Das als Verpuffungstemperatur bezeichnete Temperaturgebiet, in welchem die Zersetzung des Sprengstoffs explosionsartig verläuft, hängt natürlich sehr von dem Betrag der in der Zeiteinheit dem Präparat zugeführten Wärmemenge ab, und deshalb muß die Versuchsanordnung bei Vergleichsbestimmungen streng gleich gehalten werden. Langsameres Erhitzen des Sprengstoffs erniedrigt dessen Verpuffungstemperatur; so sinkt die Verpuffungstemperatur um etwa 10° beim Steigern der Temperatur des Bades um nur 2° anstatt um 5° in der Minute. Verdichtung des Sprengstoffs, wodurch seine Wärmeleitfähigkeit erhöht wird, oder Lagerung des Sprengstoffs am Boden des Verpuffungsrohrs derart, daß er die zugeführte Wärme nicht unmittelbar von der Glaswand erhält, beeinflussen die Verpuffungstemperatur in entgegengesetztem Sinne. Durch Gelatinierung wird die Verpuffungstemperatur der Nitrocellulose herabgedrückt, und deshalb verpufft Schießwollpulver eher als die Schießwolle selbst. Bei gelatinierten Pulvern spielt auch die Korngröße eine Rolle in dem Sinne, daß das gröbere Korn eher verpufft als das feinere, Geschützblättchenpulver demnach bei tieferer Temperatur als Gewehrblättchenpulver aus ein und derselben Nitrocellulose. Enthält die Pulvermasse Zusatzstoffe, sei es als wesentlichen Bestandteil des Pulvers, sei es in Gestalt von Resten des Gelatiniermittels, dann findet wiederum eine Verschiebung des Verpuffungspunktes statt, ohne daß hieraus, so wenig wie in den vorgenannten Fällen, ein zuverlässiger Schluß auf die größere oder geringere Haltbarkeit des explosiblen Präparats gezogen werden könnte.

Während die Geschwindigkeit der Auslösung explosiver Vorgänge sich auch heute noch einer direkten Messung entzieht, bieten dagegen Messungen der Geschwindigkeit, mit der sich die ausgelöste Umwandlung in der Sprengstoffmasse fortpflanzt, verhältnismäßig geringe Schwierigkeit und führten schon früh zu einigermaßen gesicherten Ergebnissen. Die anfänglich in Frage kommenden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten waren freilich mäßig, da andere Zündweisen als Funken oder Flamme nicht zur Verfügung standen und man die Bedeutung des

Initialimpulses für die Auslösung wie für die Fortpflanzung explosiver Vorgänge infolgedessen nicht zu würdigen vermochte.

Die ersten Untersuchungen über die Verbrennung von Schwarzpulver an freier Luft ergaben nur 10–13 *mm* Fortpflanzungsgeschwindigkeit in der Sekunde, und auch die Geschwindigkeit der Übertragung der Verbrennung von Korn zu Korn durch Vermittlung der Luft überschritt nicht 3,5 *m* in der Sekunde. Andere Beobachtungen aber und Vorkommnisse, namentlich Explosionen von Leuchtgas in Leitungsröhren, sprachen dafür, daß unter nicht näher gekannten Umständen erheblich größere Fortpflanzungsgeschwindigkeiten möglich sein müßten. Später gelang es in der Tat, durch Abänderung der Versuchsbedingungen, insbesondere durch festeren Einschluß, wobei Druck und Temperatur in höherem Maße zur Geltung kommen, sowie durch Initiierung mit Hilfe energischerer Impulse, vorzugsweise des detonierenden Knallquecksilbers, weit größere Fortpflanzungsgeschwindigkeiten in Explosivstoffen hervorzurufen, u. zw. nicht allein in homogenen, chemisch einheitlichen Substanzen, wie Nitroglycerin, sondern auch in nichthomogenen Mischungen, wie den aus Ammonsalpeter mit Zusatz verbrennlicher Körper hergestellten Gemengen. Die naheliegende Vermutung, daß im letzteren Fall wegen mangelhafter Berührungsflächen zwischen den Komponenten nur die mit einigen Metern Geschwindigkeit in der Sekunde sich fortpflanzende allmähliche, nicht aber die mit 1000fach größerer Geschwindigkeit fortschreitende plötzliche Umwandlung zur Ausbildung kommen könne, hat sich in der Folgezeit als irrig erwiesen.

Allerdings lehrt die Erfahrung, daß unter den in der Regel obwaltenden Umständen entweder nur der geringe oder nur der hohe Wert der Fortpflanzungsgeschwindigkeit zur Entwicklung gelangt. Man bezeichnet die entsprechende Erscheinung als Deflagration, wenn die Geschwindigkeit der Fortpflanzung nach wenigen Metern zählt, als Detonation, wenn sie fast ebenso viele Kilometer in der Sekunde erreicht. Zwischenformen mit mittleren Fortpflanzungsgeschwindigkeiten sind häufig beobachtet worden; auch vermag die eine Erscheinungsform der Explosion unter dem Einfluß sich ändernder Bedingungen in die andere überzugehen und umgekehrt. Eine Deflagration unter rasch gesteigertem Druck, beispielsweise in Feuerwaffen, kann mit einer Detonation enden; andererseits gibt es Hindernisse für die Fortpflanzung einer Detonation, wodurch deren hohe Geschwindigkeit so weit nachläßt, daß die Umwandlung den Charakter einer Deflagration gewinnt. Die Wirkung der Explosion ist mit einem und demselben Sprengstoff in beiden Fällen sehr verschieden. Als zwei eiserne Zylinder, welche an dem einen Ende geschlossen waren, in gleicher Weise mit Schwarzpulver beschickt und die Entzündung der einen Ladung durch Zündschnur, der andern mittels Sprengkapsel bewirkt wurde, blieb der mit Zündschnur gezündete Zylinder, dessen Ladung mit wenigen Metern Geschwindigkeit in der Sekunde abbrannte, unversehrt; der andere Zylinder aber, dessen Ladung mit 300 *m* Geschwindigkeit in der Sekunde zur Explosion kam, wurde in kleine Stücke zertrümmert.

Der bei allen chemischen Vorgängen sich betätigende Einfluß der Temperatur ist natürlich auch hier vorhanden, und es reagieren die Explosivstoffe, soweit es sich zunächst um die relativ langsamen Verbrennungsvorgänge handelt, auf eine Zunahme der Temperatur allgemein mit einer Zunahme der Deflagrationsgeschwindigkeit. 1 *m* Zündschnur von der Art, welche im Bergbau in der Absicht angewendet wird, um zwischen dem Abtun eines Schusses und der Explosion der Ladung eine Sicherheitspause von zeitlich bestimmter Länge zu gewinnen, brauchte zur völligen Verbrennung bei Winterkälte (-10^0) 136–141″, bei Sommertemperatur ($+18^0$) nur 93–97″.

Im gleichen Sinne wie die Temperatur steigert auch wachsender Druck die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Deflagration in der Masse eines Explosivstoffs fortpflanzt. Ein Schwarzpulverstrang von 40 *cm* Länge brannte im Tal bei einem

Luftdruck von 740 *mm* 35″, auf der Alpenhöhe bei einem Luftdruck von nur 539 *mm* 44″. Von einer Schwarzpulverzündschnur brannte unter gewöhnlichem Luftdruck ein Stück von 1 *m* Länge in 84,2″ ab; wurde aber der Druck in dem geschlossenen Gefäß, in welchem sich die Zündschnur für diese Versuche befand, auf 1 *Atm.* Überdruck erhöht, dann brauchte dasselbe Stück Zündschnur zum Abbrennen 49,8″, bei 2 *Atm.* Überdruck 34,4″ und bei 3 *Atm.* Überdruck nur noch 29,8″.

Im Hinblick auf die große Bedeutung, welche dem steigenden Gasdruck in der Feuerwaffe beim scharfen Schuß zukommt, hat man für Schwarzpulver schon vor längerer Zeit nach einer feststehenden Beziehung zwischen Druck und Verbrennungsgeschwindigkeit des Pulverkorns gesucht. Bedeutet v die Verbrennungsgeschwindigkeit des Pulverkorns, p den Druck, unter dem das Pulver verbrennt, und a eine dem jeweiligen Pulvertyp angepaßte Konstante, dann glaubte man mit der Gleichung $v = a \cdot p^{\gamma}$, worin $\gamma = 2/3$ anzusehen ist, den gewünschten allgemeingültigen Ausdruck gefunden zu haben. Der Exponent γ mußte indessen von Fall zu Fall vergrößert oder verkleinert werden, und selbst dann wollte es nicht gelingen, die Gleichung den tatsächlich beobachteten Änderungen des Verhältnisses: Druck zu Verbrennungsgeschwindigkeit, anzupassen. Nach vielen Versuchen wurde die Ursache dieser Abweichungen darin erkannt, daß man sich irrtümlicherweise von der Annahme leiten ließ, das Korn des Schwarzpulvers verbrenne in konzentrischen Schichten, und es herrsche deswegen während des Verbrennungsvorgangs Proportionalität zwischen Dauer der Verbrennung und Dicke der abgebrannten Schicht. Diese Voraussetzung trifft indessen für Schwarzpulver und Explosivstoffe ähnlichen Gefüges nicht zu, sondern nur für solche Massen, die, wie gelatinierte Nitrocellulose, eine nahezu homogene Beschaffenheit darbieten und beim Schuß nicht in kleine Stücke zerfallen. Indem VIEILLE diese wichtige Feststellung machte, legte er den Grund zu den gelatinierten rauchlosen Schießpulvern, deren innerhalb weiter Grenzen regelbare Verbrennungsgeschwindigkeit eine höhere Ausnutzung ihrer Energie gestattet, als bei Schwarzpulver zulässig war, ohne die Waffe in größerem Maße zu gefährden.

Der genannte Forscher ermittelte die Verbrennungsgeschwindigkeit der verschiedensten Explosivstoffe in der Weise, daß er das Präparat in einer Stahlbombe (Abb. 359) zur Entzündung brachte und die Geschwindigkeit maß, mit welcher ein an der Bombe angebrachter, durch die Sprengstoffgase fortgetriebener Stahlstempel E einen weichen Kupferzylinder F staucht, indem gleichzeitig der Stahlstempel mittels des zugespitzten Ansatzes G seine Bewegung auf einen rotierenden Zylinder überträgt.

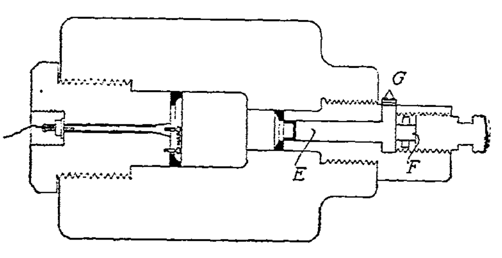


Abb. 359. Bombe zur Bestimmung der Verbrennungsgeschwindigkeit.

Hierbei ergab sich unter anderm, daß geometrisch ähnliche, sphärische oder kubische Sprengstoffkörner nur dann in Zeiten völlig verbrannten, die ihren linearen Dimensionen proportional waren, wenn die Sprengstoffmaterie aus gelatinierter Masse bestand. Alle nichtgelatinierten Explosivstoffe, vor allem das in Gebrauch stehende Schwarzpulver, verbrannten unter hohem Druck in einer weit weniger regelmäßigen Weise.

Die Änderung der Verbrennungsgeschwindigkeit mit dem Druck ist für die einzelnen Pulvertypen ungleich groß. Unter Atmosphärendruck verbrannt, ordnen sich die Schießpulver nach folgender Reihenfolge: Nitrocellulosepulver (Blättchenpulver), als das am langsamsten brennende Pulver, 40%iges Nitroglycerinpulver (Ballistit), 58%iges Nitroglycerinpulver (Cordit älteren Typs), gewöhnliches Schwarzpulver und schließlich braunes prismatisches Pulver, als der am schnellsten brennende Pulvertyp. Ordnet man aber dann weiter nach der Größe des vorerwähnten Exponentialkoeffizienten γ, der den Einfluß des wachsenden Druckes auf die Verbrennungsgeschwindigkeit zum Ausdruck bringt, dann ist die Reihenfolge die um-

gekehrte (Abb. 360). Am günstigsten steht das braune prismatische Pulver da; aber auch andere Pulver nach dem Typus des Schwarzpulvers werden in ihrer Verbrennungsgeschwindigkeit durch wachsenden Druck verhältnismäßig wenig beschleunigt, und es ist dieses für die Erhaltung der Feuerwaffen überaus günstige Verhalten des Schwarzpulvers von jeher geschätzt worden. Man hat es vorzugsweise diesem glücklichen Umstande zu danken, daß in vergangenen Zeiten, ungeachtet der mangelhaften Konstruktion, unzuverlässiger Prüfungen sowie des gewohnheitsmäßigen Überladens der Feuerwaffen nur selten eine von ihnen zersprungen ist.

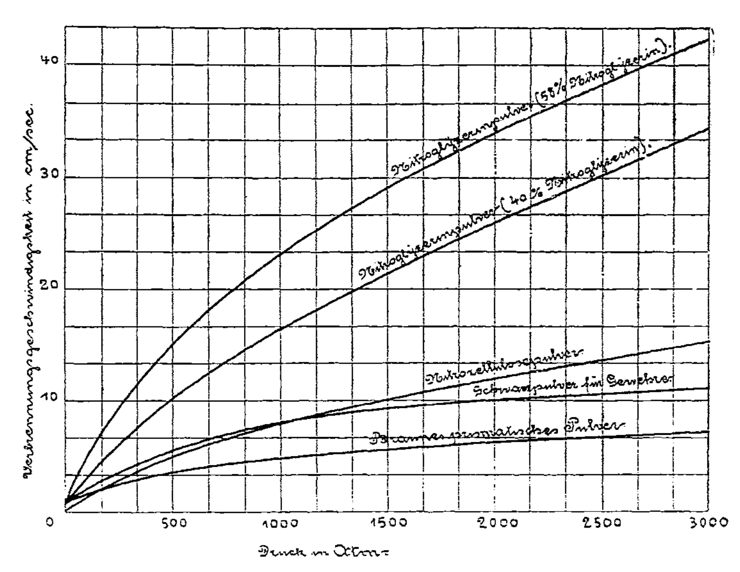


Abb. 360. Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit vom Druck.

Während ein Geschoßtreibmittel ordnungsmäßig arbeitet, wenn seine chemische Umwandlung von Schicht zu Schicht mit verhältnismäßig geringer Geschwindigkeit fortschreitet, stellt man hingegen an ein Sprengmittel die Anforderung, daß der Explosionsvorgang die Sprengstoffmasse mit möglichst großer Geschwindigkeit durchlaufe. Aber auch für die Verwendung der schnell wirkenden Explosivstoffe ist es wichtig, daß diese Detonationsgeschwindigkeit sich in hohem Grade als beeinflußbar erwiesen hat, so daß sie den jeweiligen Bedürfnissen der Technik angepaßt werden kann.

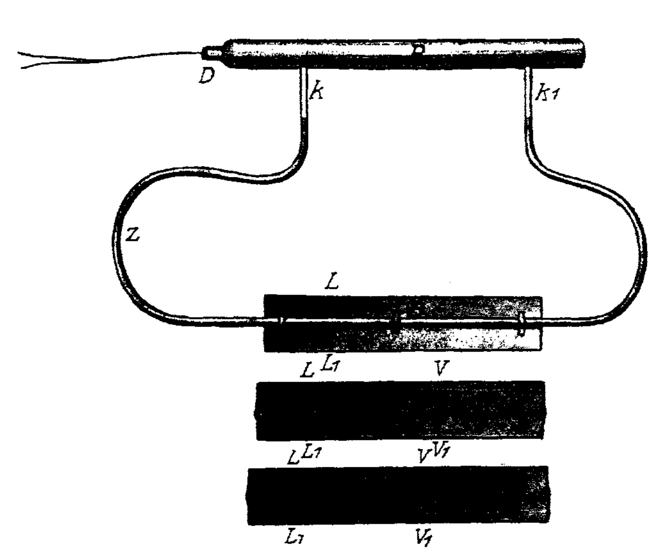


Abb. 361. Apparat zur Messung der Detonationsgeschwindigkeit.

Der Sprengstoff, dessen Detonationsgeschwindigkeit ermittelt werden soll, wird in einer Röhre oder Patrone P (Abb. 361) zu einer Dichte zusammengepreßt, die der praktisch verwendeten Dichte möglichst nahekommt, und an einem Ende mit einer Sprengkapsel D versehen. Zwei andere Sprengkapseln k und k^1, welche in genau gemessenem Abstande, etwa 100 *mm* voneinander, mit ihrem Boden an der Längsseite der Patrone anliegen, übertragen die Detonation des Sprengstoffs auf ein Stück Detonationszündschnur, dessen Länge ebenfalls genau gemessen ist. Der mittlere Teil dieser Zündschnur Z liegt festgebunden auf einer Bleiplatte B, auf der in halber Länge der Zündschnur eine Linie $L-L^1$ gezogen ist. Bei der Detonation des Sprengstoffs in der Patrone kennzeichnet sich die Stelle, an welcher die in der Zündschnur verlaufenden, aus entgegengesetzter Richtung kommenden Explosionswellen sich auf der Bleiplatte begegnen, durch eine quer gestellte Vertiefung $V-V^1$, der auf der Rückseite der Bleiplatte ein Durchschlag entspricht. Man mißt die Entfernung dieser Stelle von der vorerwähnten Linie $L-L^1$ und hat nunmehr, sofern die Detonationsgeschwindigkeit der

Zündschnur genau bekannt ist, alle erforderlichen Unterlagen für die Berechnung der Detonationsgeschwindigkeit des geprüften Sprengstoffs.

Die hierbei zur Anwendung kommenden Detonationszündschnüre, von deren regelmäßiger Funktion die Zuverlässigkeit der Messung abhängt, sind dünne, mit Trinitrotoluol beschickte Bleirohre oder auch mit Pikrinsäure gefüllte Zinnrohre, die durch eine Sprengkapsel von dem einen Ende aus auf ihre ganze Länge zur gleichmäßig fortschreitenden Detonation gebracht werden können, wobei die Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieser Umwandlung ein für allemal festgelegt ist. Sie beträgt, wenn die Füllung der Rohre aus Trinitrotoluol besteht, in der Regel 5000 *m* in der Sekunde, wenn aus Pikrinsäure, etwa 6800 *m*. Diese hohe Geschwindigkeit läßt sich mit hinreichender Genauigkeit auf photographischem Wege ermitteln. Man biegt zu diesem Zweck ein Stück Detonationszündschnur von 1,5 *m* Länge U-förmig zusammen und führt die Enden durch je einen durchbohrten Stahlzylinder. In demselben Raume befindet sich ein photographischer Apparat, dessen mit einem Ausschnitt versehene Scheibe vor dem lichtempfindlichen Film in schnelle Umdrehung versetzt wird. Man initiiert die Zündschnur an dem einen Ende; die Detonation pflanzt sich bis zum andern Ende fort. Zu Beginn der Detonation sowie am Schluß derselben blitzt es in dem verdunkelten Raum je einmal auf, und diesen beiden Lichterscheinungen entsprechen auf dem photographischen Film 2 Bilder des sich schnell bewegenden Ausschnitts, der auf der rotierenden Scheibe angebracht ist. Nach Fixierung des Bildes mißt man die Verschiebung des auf dem Film photographierten Ausschnitts der Scheibe, und man kann hieraus in Verbindung mit der bekannten Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibe auf den Zeitunterschied zwischen Beginn und Ende der Detonation der Zündschnur schließen.

Die Detonationsgeschwindigkeit eines Sprengstoffs, welcher neben explosiblen Substanzen nicht explosionsfähige in inniger Mischung enthält, wechselt zunächst mit der Konzentration des explosiblen Anteils, hängt z. B. bei Dynamit von dessen Prozentgehalt an Nitroglycerin ab:

Prozentgehalt des Dynamits an Nitroglycerin	30	33	35	40	45	50	60	75
Detonationsgeschwindigkeit *m*/Sek. . . .	4172	4266	4695	4848	5032	5348	5973	6265

Bei gleichbleibendem Gehalt an Nitroglycerin findet ein Anwachsen der Detonationsgeschwindigkeit statt mit steigender Dichte des Dynamits, wie sie durch Zusammenpressen erzeugt werden kann, wobei die vorerwähnten Verhältnisse sich insofern wiederholen, als ja die Konzentration des explosiblen Anteils, auf die Volumeinheit bezogen, ebenfalls zunimmt:

Dichte des Dynamits (75% Nitroglycerin)	0,63	0,79	0,85	1,34	1,54	1,62	1,69	1,71	1,74
Detonationsgeschwindigkeit *m*/Sek. . . .	1991	2397	2563	3670	5230	6794	4207	2460	Versager

Indessen ist dieses Anwachsen der Detonationsgeschwindigkeit kein andauerndes, sondern durch die Stärke der Initialzündung begrenzt, da bei hohen Dichten — und ebenso bei sehr geringen — die Initiierung immer schwieriger wird und schließlich überhaupt keine Detonation des Sprengstoffs zustande kommt. Unter den oben vorliegenden Bedingungen erreichte die Detonationsgeschwindigkeit des Gurdynamits ihr Maximum bei einer *D* von 1,6 mit 6800 *m*; bei noch größerer Dichte nahm sie wieder ab. Diese Erscheinung findet sich allgemein bei Explosivstoffen, auch bei chemischen Individuen, und gewinnt besondere Bedeutung für Knallquecksilber als Initialzündung anderer Sprengstoffe. Preßt man Knallquecksilber oder Knallquecksilberzündsätze unter Drucken von 2000 kg/cm^2, dann verlieren diese ihre leichte Entzündlichkeit durch Zündschnur und heißen totgepreßt; sie sind dann auch nicht mehr befähigt, Detonationen auszulösen.

Weitere Beispiele für die Abhängigkeit der Detonationsgeschwindigkeit von der Stärke der Initiierung sind folgende. Als Nitroglycerin in einem 38-*mm*-Stahlrohr mit einer Sprengkapsel von 0,8 *g* Knallsalz initiiert wurde, erhielt man Geschwindigkeiten von 1288, 2412, 1627 *m*, im Mittel

von etwa 1700 *m*; eine stärkere Sprengkapsel mit 1,6 *g* Knallsalz lieferte aber im Mittel 8527 *m*. Ein Gelatinedynamit (75% Nitroglycerin) ergab bei Initiierung mit Sprengkapsel allein eine Detonationsgeschwindigkeit von 2100 *m*; bei Initiierung durch Sprengkapsel in Verbindung mit einer Zündpatrone aus Gurdynamit stieg diese Geschwindigkeit auf 7000 *m*. Zuweilen kann die Sprengstoffmasse selbst wie eine Zündpatrone wirken, und es springt dann die im ersten Teil des Sprengstoffstranges mit vielleicht 2500 *m* fortschreitende Detonation mehr oder weniger unvermittelt auf eine Geschwindigkeit von vielleicht 7000 *m*.

Die Detonationsgeschwindigkeit ist also keine jedem Sprengstoff eigentümliche Konstante; sie ändert sich vielmehr in weiten Grenzen gemäß den jeweilig zufällig herrschenden oder absichtlich festgelegten Versuchsbedingungen. In Tabelle 5 sind für eine Reihe wichtiger Explosivstoffe unter Berücksichtigung des Einflusses von Initiierungsweise, Dichte, Durchmesser des Sprengstoffstranges die zugehörigen Detonationsgeschwindigkeiten angegeben. Schwarzpulver und schwarzpulverähnliche Mischungen sind nicht darin aufgenommen, weil diese Art Sprengstoffe es nur zu mäßigen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten von höchstens mehreren 100 *m* bringt, nicht aber zu Geschwindigkeiten der hier in Frage kommenden Größenordnung von mehreren 1000 *m*. Ein eigenartiges Verhalten zeigen Chloratsprengstoffe und Flüssige-Luft-Sprengstoffe insofern, als lediglich durch Änderung des Mischungsverhältnisses aus ihnen Sprengstoffe werden, die entweder dem Dynamit ähnlich sind, oder solche, die wie Schwarzpulver wirken.

Tabelle 5. Detonationsgeschwindigkeit einiger Explosivstoffe.

Bezeichnung	Dichte des Sprengstoffs g/cm^3	Durchmesser des Sprengstoffstranges *mm*	Detonationsgeschwindigkeit *m*/Sek.
Nitroglycerin, initiiert mit Kapsel 5	1,60	38	1700
" " " " 7	1,60	38	8500
Gurdynamit	1,62	32	6600
Gelatinedynamit, initiiert mit Kapsel 7	1 65	32	2500
" " " Zündpatrone	1,65	32	6600
Schießbaumwolle	0,70	2–3	3800
"	1,17	2–3	4800
"	1,27	2–3	5400
Pikrinsäure	1,50	21	7100
Trinitrotoluol	0,81	10–40	4400
"	1,61	21–29	6700
Knallquecksilber	?	6,5	3920
Donarit	1,31	30	4100
Cheddit	1,10	20	2550
"	1,17	40	2900
Wetter-Astralit	1,21	30	3800

Eine der hervortretendsten Kraftäußerungen explosionsfähiger Substanzen, welche zu der im vorstehenden erörterten Bedeutung des Faktors „Geschwindigkeit" in inniger Beziehung steht, ist der mehr oder weniger hohe Druck, der jeden Explosionsvorgang begleitet. Mit je größerer Geschwindigkeit die chemische Umwandlung ausgelöst und fortgepflanzt wird, umsoweniger Energie geht den sich ausdehnenden Gasen verloren, umso größeren Druck vermögen sie auf die Umgebung auszuüben. Je langsamer dagegen der Explosionsvorgang verläuft, umsomehr wird durch Strahlung und Leitung den Explosionsgasen an Wärme entzogen, die nicht als Expansionsenergie und Druck in Erscheinung treten kann. Der Ausbildung eines hohen Druckes in überaus kurzer Zeit verdanken also die explosiven Umwandlungen ihre Fähigkeit, ein beträchtliches Maß von nützlicher mechanischer Arbeit zu leisten.

Der Druck der Gase in dem Stadium zwischen Auslösung der explosiven Umsetzung und Beginn der Ausdehnungsbewegung ist so groß, daß er sich einer verläßlichen, experimentellen Bestimmung entzieht; man schätzt ihn auf Zehntausende von Atmosphären. Rechnungsmäßig könnte er sogar einen nahezu un-

endlich großen Wert annehmen, u. zw. immer in dem Fall, wenn das Grenzvolum oder Kovolum der neu entstandenen Moleküle gleich oder größer ist als das Volum der Substanz vor der Explosion, wobei man die Moleküle selbst als unzusammendrückbar betrachtet. Daß bei einem praktisch unendlich großen Druck jeder Widerstand, die stärkste Umschließung, der härteste Fels gebrochen werden muß, ist nicht anders möglich, und man begreift die Wirksamkeit der Sprengstoffe bei völlig besetztem Laderaum. Alle experimentellen Ermittlungen von Explosionsdrucken beziehen sich daher auf Zustände nach eingeleiteter, zumeist schon weit vorgeschrittener Expansion. Die innerhalb eines geschlossenen Gefäßes durch die explosive Auslösung entbundenen Gase stoßen auf die ihnen Widerstand bietende Umschließung, und die hierbei eintretende, mehr oder weniger schnell sich vollziehende Drucksteigerung sowie der überhaupt erreichte höchste Druck, der Maximaldruck oder Explosionsdruck im engeren Sinne, sind es, welche gemessen werden.

Die Geschwindigkeit der Drucksteigerung spielt eine wichtige Rolle beim Schuß aus Feuerwaffen im Hinblick auf deren Erhaltung wie auch auf sichere Führung und Fortbewegung des Geschosses. Eine der ältesten und besten Vorrichtungen im Dienst dieser Frage ist der Rücklaufmesser. Es findet darin Verwertung das Gesetz von der Erhaltung des Schwerpunktes, nach welchem bei einem System starr verbundener Körper, sobald deren Zusammenhang nur durch eine innere Kraft zerstört wird, die einzelnen Teile sich derart fortbewegen, daß der Schwerpunkt des ganzen Systems seine Ruhelage beibehält. Der Rücklaufmesser wird mit dem Geschütz- oder Gewehrlauf, dessen ballistische Leistungen geprüft werden sollen, fest verbunden.

Ein anderes Verfahren, welches gegenüber dem vorgenannten den Nachteil hat, daß seine Ergebnisse sich nicht ohne weiteres auf die Feuerwaffe übertragen lassen, besteht in der Verwendung der obenerwähnten Stahlbombe (Abb. 359). Sarrau und Vieille prüften mit dieser Vorrichtung zahlreiche Explosivstoffe und studierten hauptsächlich den Unterschied zwischen dem verhältnismäßig langsam verbrennenden Schwarzpulver und den schnell verbrennenden Sprengstoffen Nitrocellulose, Nitrostärke, Kaliumpikrat. Durch Verdichtung des Schwarzpulvers hatten sie es in der Hand, die Geschwindigkeit der Drucksteigerung desselben innerhalb weiter Grenzen zu regeln. Ein Präparat, welches in feinster Staubform binnen 0,0015″ verbrannt war, bedurfte als körniges Pulver 0,0057″ dazu, und nachdem es komprimiert worden war, 0,084″. Die Zeiten standen also im Verhältnis von 1:56. Dagegen konnte durch Verdichtung von Schießwolle oder Kaliumpikrat mit den gleichen Hilfsmitteln keine erhebliche Verlangsamung der Drucksteigerung erzielt werden. Faserige (flockige) Nitrocellulose zeigte in bezug auf die Zeitdauer bis zur Erreichung des Maximaldrucks zwischen Staubform und äußerst stark komprimiertem Block nur Unterschiede zwischen 0,00045 und 0,0011″, also im günstigsten Fall eine Verlangsamung im Verhältnis von 1:2. Hiernach schien eine Benutzung der Schießwolle als Treibmittel für militärische Zwecke aussichtslos. Dennoch hat gerade diese Arbeit den Anstoß gegeben, der Frage näherzutreten, ob nicht eine beträchtliche Verlangsamung und überhaupt Regelung der Explosionsgeschwindigkeit auch bei Sprengstoffen von so gewaltsamem Charakter wie Nitrocellulose möglich sei.

Explosivstoffe, die in bezug auf Geschwindigkeit der Drucksteigerung das Verhalten der flockigen Nitrocellulose zeigen, nennt man brisante. Solche Sprengstoffe sind dadurch ausgezeichnet, daß sie frei aufliegend oder bei schwachem Einschluß, bei leichter Verdämmung und unter allen ähnlichen Verhältnissen ihre volle Sprengwirkung zu entfalten vermögen. Träge Massen, die ein relativ langsam anwachsender Explosionsdruck im ganzen oder in größeren Stücken, namentlich auch, wie bei Feuerwaffen, in vorgeschriebener Richtung fortbewegt hätte, verlieren

hierbei ihren Zusammenhalt bis zum Zerstäuben. Das Gebiet brisanter Wirkungen erstreckt sich vorzugsweise auf das mit dem Explosivstoff in direkter Berührung stehende Medium und ist daher auf die nächste Umgebung des Explosionsherdes beschränkt. Von diesen allgemeinen Beobachtungen hat man die treffendsten herausgegriffen, um den Brisanzgrad vergleichsweise festzulegen. Inwieweit solche Methoden eine angemessene Vorstellung von der relativen Brisanz verschiedener Explosivstoffe vermitteln, ist übrigens noch eine offene Frage (vgl. *D. R. P.* 421 867).

Ein in der Technik weitverbreitetes, einfaches Verfahren zur Ermittlung der Brisanz von Explosivstoffen, insbesondere von Sprengmitteln, ist die TRAUZLsche Bleiblockprobe: Die Explosion der zu prüfenden Substanz wird innerhalb eines massiven Bleizylinders von 200 *mm* Höhe und 200 *mm* Durchmesser vorgenommen, der eine zentrale Bohrung von 125 *mm* Tiefe und 25 *mm* Weite hat. Das für die Zylinder verwendete Blei muß möglichst reines raffiniertes Weichblei sein, und die für eine Versuchsreihe bestimmten Zylinder sollen ein und derselben Schmelze entstammen; auch muß ihre Temperatur 15–20° betragen. Eine Menge von 10 *g* des zu prüfenden Sprengstoffs wird in Zinnfolie zu einer Patrone von 25 *mm* Durchmesser geformt und in die Mitte des Sprengstoffs eine Sprengkapsel mit 2 *g* Knallsatz und elektrischer Zündung eingesetzt. Die Patrone wird bis auf den Grund des Bohrlochs geführt, der verbleibende Hohlraum hierauf mit getrocknetem Quarzsand vollständig gefüllt. Nach dem Abfeuern des Schusses entsteht ein flaschenförmiger Hohlraum, dessen Volum mit Wasser ausgemessen wird. Auf Abb. 362 ist je eine Hälfte des TRAUZLschen Bleiblocks dargestellt, u. zw. in I in dem Zustande vor dem Abschuß, nebst Sprengstoffpatrone und elektrischer Sprengkapsel, in II nach dem Abschuß, wobei der ehemalige Inhalt vollkommen zerstäubt ist. Die Erfahrung lehrt, daß von der verfügbaren Energie eines Explosivstoffs im allgemeinen umsomehr zur Ausbauchung des Blei-

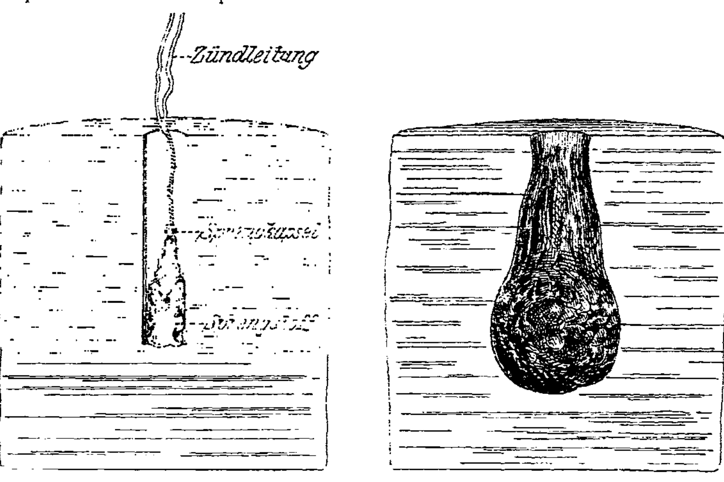


Abb. 362. TRAUZLsche Bleiblockprobe.

Tabelle 6. Brisanz einiger Explosivstoffe.

Bezeichnung	Ausbauchung cm^3	Ausbauchung bezogen auf Sprenggelatine = 100
Sprenggelatine (8% Kollodiumwolle)	520	100
Schießbaumwolle (13% Stickstoff)	420	81
Ammonal	400	77
Gelatinedynamit	400	77
Tetranitromethylanilin	350	67
Gurdynamit	325	63
Donarit	300	58
Pikrinsäure	290	56
Trinitrotoluol	260	50
Kollodiumwolle (12% Stickstoff)	250	48
Wetter-Astralit	210	40
Cheddit	200	38
Nitroglycerinpulver (40% Nitroglycerin)	150	29
Knallquecksilber	150	29
Ammonnitrat	130	25
Petroklastit	70	13
Schwarzpulver	30	6

zylinders verwendet wird, je brisanter der Sprengstoff ist. Knallquecksilber erzeugt dementsprechend einen im Verhältnis zu seiner geringen Energie großen Hohlraum, Schwarzpulver dagegen, und ebenso auch gelatinierte rauchlose Pulver, einen geringen, dessen Gestalt und Aussehen darauf schließen lassen, daß die Explosionsgase langsamer entwickelt wurden und mehr Zeit hatten, durch den mit lockerem Sand besetzten Kanal zu entweichen. Tabelle 6 gibt die Brisanz einiger Explosivstoffe in Kubikzentimetern Ausbauchung des Bleiblocks wieder, wobei 61 *cm*³ für den ursprünglichen Hohlraum sowie 17 *cm*³ für die 2-*g*-Sprengkapsel in Abzug gebracht worden sind.

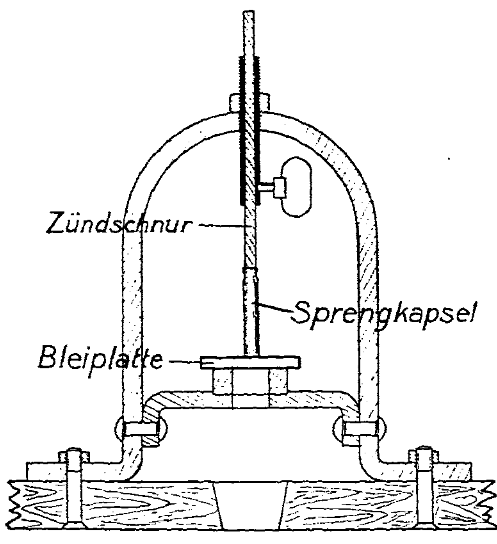


Abb. 363. Apparat zur Prüfung von Sprengkapseln.

Sprengkapseln kann man in ähnlicher Weise prüfen, zweckmäßiger aber noch mit Hilfe der Vorrichtung gemäß Abb. 363. Eine 5–7 *mm* dicke quadratische Bleiplatte von etwa 5 *cm* Seitenlänge wird auf einen Stahlring aufgelegt. Auf diese Bleiplatte kommt die zu prüfende Sprengkapsel, die man mittels einer Zündschnur initiiert, welche durch das Auge eines darüber angebrachten Bügels geführt ist, um zugleich die Sprengkapsel in ihrer senkrechten Stellung festzuhalten. Die Kapsel schlägt bei der Explosion in die Bleiplatte eine Vertiefung ein, die in Verbindung mit den übrigen Explosionsspuren (Abb. 364) dem Auge ein Bild von dem Grade der vorhandenen Brisanz und des weiteren ein Urteil über die Gebrauchsfähigkeit der Sprengkapsel als Zündmittel gestattet. Die Bleiplatte I wurde von einer kräftigen Sprengkapsel völlig durchschlagen, Platte II von einer schwächeren Sprengkapsel nur eben durchbohrt. Auf beiden Platten erkennt man die Spuren der zerstäubten

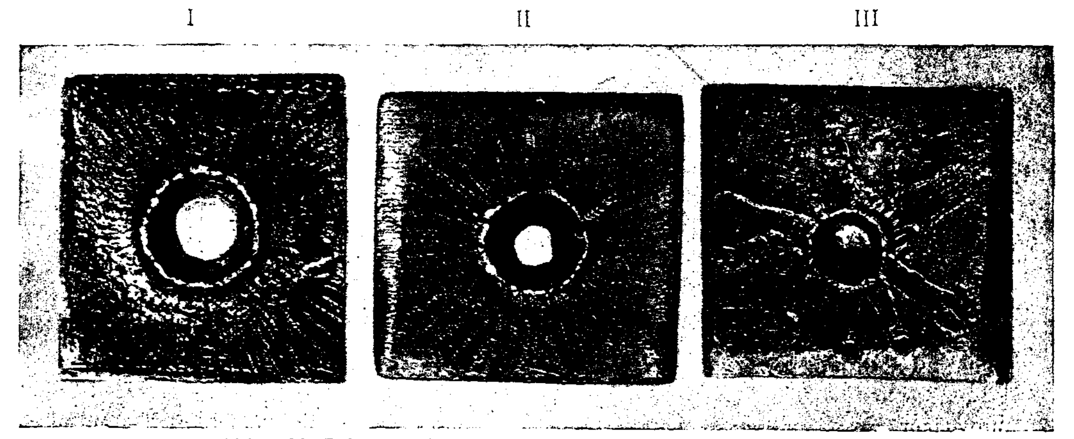


Abb. 364. Brisanzwirkung von Sprengkapseln auf Bleiplatten.

Kupferhülse in strahlenförmiger Anordnung. Auf der Bleiplatte III hat eine schlechte (feuchte) Sprengkapsel nur leichte Vertiefungen erzeugt und einen Strahlenkranz zurückgelassen, der mit seinen zum Teil groben Eindrücken auf eine nur unvollkommene Zerlegung der Kupferhülse deutet.

Im allgemeinen durchschlägt ein detonierender Sprengstoff von gegebenem Gewicht seine Unterlage umso vollständiger, je inniger er sie berührt. Indessen

läßt sich eine Anordnung der Sprengstoffmaterie treffen, wobei zwischen Sprengstoff und Unterlage zwar nur wenig Berührungsfläche vorhanden ist, aber die plötzlich entwickelten Explosionsgase so gegen die Unterlage gerichtet werden, daß sie an einer Stelle derselben zusammentreffen und hier ihre zerstörende Wirkung erheblich verstärken. Ordnet man z. B. den Sprengstoff ringförmig oder um eine parabolische Höhlung an, derart, daß die bei der Detonation entwickelten Gase in dem Mittelpunkt der Basis des Hohlraums aufeinanderprallen, dann können auch bei kleiner Auflagefläche und verhältnismäßig geringer Sprengstoffmasse starke Sprengwirkungen erzielt werden (*D. R. P.* 249 630).

Wo es sich um nichtbrisante Vorgänge handelt, wie beim ordnungsmäßigen Schuß aus Feuerwaffen, kommt es nicht nur auf die Geschwindigkeit der Drucksteigerung, sondern auch auf die Höhe des auftretenden Maximaldrucks an. Um eine nähere Kenntnis dieses Druckes in Feuerwaffen hat man sich schon frühzeitig, wenn auch anfangs mit wenig Nutzen, bemüht, und man kann wohl kurz und treffend sagen, daß die Ballistik umso raschere Fortschritte machte, je erfolgreicher sie die Schwierigkeiten zu überwinden verstand, denen die Aufzeichnung eines hohen, nur sehr kurze Zeit andauernden Gasdrucks begegnet. Hervorgehoben verdient zu werden, daß Untersuchungen auf diesem Gebiet eine allgemeinere Bedeutung gewonnen haben, indem sie unser Wissen von den Eigenschaften der gasförmigen Körper wesentlich bereicherten. Den Einfluß des Druckes auf den Dissoziationsgrad und das chemische Gleichgewicht von Gasen, die Änderung der spezifischen Wärme im Bereich hoher Temperaturen und anderes hat man erst durch solche Arbeiten in ihrer Tragweite würdigen gelernt.

Der Maximaldruck, den ein fester oder flüssiger Explosivstoff bei seiner plötzlichen Vergasung in einem allseitig geschlossenen Raum auf dessen Wandungen ausübt, wächst naturgemäß mit der Menge des Sprengstoffs, ist also eine Funktion des Quotienten: Ladungsgewicht in Grammen, geteilt durch Verbrennungsraum in Kubikzentimetern, den man als die Ladedichte bezeichnet, wobei die dichtere oder lockerere Beschaffenheit des Sprengstoffs nur so weit in Betracht kommt, als man von einem dichteren Sprengstoff mehr in einem gegebenen Hohlraum unterbringen kann als von einem lockeren. Die Zunahme des Maximaldrucks erfolgt aber nicht etwa proportional der Ladedichte, sondern erheblich schneller. Nach den Untersuchungen von NOBLE und ABEL lassen sich die für Schwarzpulver, welches nur zu $^6/_{10}$ vergast, gewonnenen Zahlen in den Ausdruck zusammenfassen:

$$P = \frac{2640 \cdot \delta}{1 - 0{,}6\delta},$$

worin P den Maximaldruck, δ die Ladedichte, bezogen auf den vergasbaren Anteil, bedeutet. Diese Formel hat sich auch für völlig vergasbare Explosivstoffe

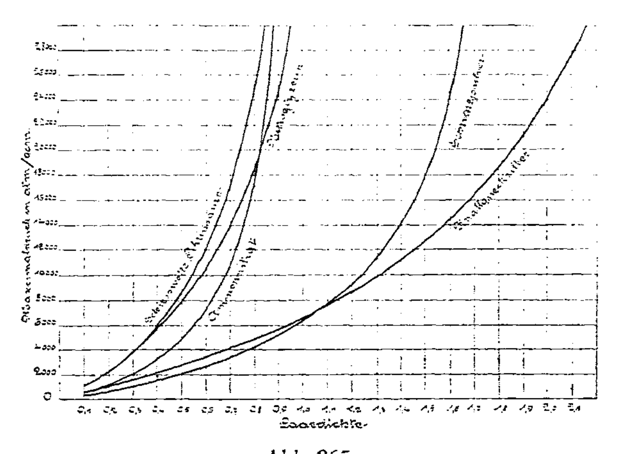


Abb. 365.
Beziehungen zwischen Ladedichte und Maximaldruck.

als brauchbar erwiesen, und es gelang, mit ihrer Hilfe sowie unter Benutzung experimenteller Bestimmungen für eine Reihe wichtiger Explosivstoffe deren Beziehungen zwischen Ladedichte und Maximaldruck zu erforschen. Abb. 365 zeigt, welch gewaltige Maximaldrucke bei höheren Ladedichten in Frage kommen und wie notwendig es andererseits ist, bei der technischen Verwendung der Sprengstoffe, sei

es im Bohrloch, sei es in der Schußwaffe, die zweckmäßigste Ladedichte auszuwählen, um das Maximum an nützlicher Wirkung zu erzielen.

Besonderes Interesse besitzt der Maximaldruck für die Ladedichte = 1. Man bezeichnet diesen Druck als den spezifischen Druck oder die Kraft des Explosivstoffs und betrachtet ihn von allen die Sprengstoffe kennzeichnenden theoretischen Größen als geeignetsten Vergleichsmaßstab für die tatsächliche Leistung der Sprengstoffe. Inwieweit die Annäherung geht, welche durch Berechnung des spezifischen Druckes gegenüber dem praktisch ermittelten Wertverhältnis erlangt werden kann, lehren Versuche (Tabelle 7), die seinerzeit auf französischen Kohlengruben in Gestein und Kohle angestellt worden sind. Wenn die Übereinstimmung nicht in allen Fällen befriedigt, so ist dies dem Fehlen des Faktors „Geschwindigkeit“ in der Gleichung zwischen Maximaldruck und Ladedichte zuzuschreiben, ein Mangel, dessen Nichtberücksichtigung bei Beurteilung explosiver Umwandlungen überhaupt leicht zu Mißverhältnissen führt.

Tabelle 7. Spezifischer Druck und tatsächliche Leistung einiger Sprengmittel.

Bezeichnung	Spezifischer Druck		Praktisch ermitteltes Wertverhältnis	Differenz
	kg/cm^2	Wertverhältnis		
Sprenggelatine	10 500	100	100	± 0
Dynamit	7 797	74	67	+ 7
Gelatine-Grisoutine (70% Ammonnitrat)	7 563	72	69	+ 3
Grisoutine B (88% Ammonnitrat)	6 285	60	53	+ 7
87 Ammonnitrat + 13 Dinitronaphthalin	9 016	86	65	+ 21
80 Ammonnitrat + 20 Schießwolle	7 825	74	61	+ 13
Schwarzpulver	2 919	28	31	− 3

Zur Messung des Maximaldrucks bedient man sich allgemein, namentlich für Feuerwaffen, derselben Stauchvorrichtung, die zur Ermittlung der Geschwindigkeit der Drucksteigerung von Explosivstoffen als zweckmäßig befunden worden ist. Aus dem Maximalbetrag der Stauchung, welche der Kupferzylinder F (Abb. 359, S. 722) erleidet, schließt man auf die Höhe des übertragenen Maximaldrucks. Um ihn in Atmosphären oder Kilogrammen auszudrücken, stellt man an gleich gestalteten Kupferzylindern zuvor fest, wie große Stauchungen sie bei ruhender Belastung mit bekannten Gewichten erfahren, und bringt diese Zahlen in eine Stauchtabelle.

Während man aber für die Zwecke der Ballistik die einander entsprechenden statischen und dynamischen Drucke ohne erheblichen Fehler als gleich annehmen darf, gilt dies nicht mehr für die Verhältnisse der Detonation eines Sprengstoffs. In letzterem Fall ist es sachgemäß, zur Ermittlung des Maximaldrucks nur die halbe Höhenverminderung des Kupferzylinders in die Rechnung einzusetzen, indem man berücksichtigt, daß hier die Geschwindigkeit der Druckentwicklung so außerordentlich groß ist, daß Stahlstempel und Kupferzylinder einen schlagartigen Stoß erleiden.

Die Tatsache der Wärmeentwicklung bei allen explosiven Umsetzungen legt es nahe, auch nach den dabei auftretenden mehr oder weniger hohen Temperaturen zu fragen. In theoretischem Sinne ist unter Explosionstemperatur — bei Schießmitteln häufig Verbrennungstemperatur genannt — diejenige Temperatur zu verstehen, bis zu welcher die Explosionsprodukte durch die bei der Umwandlung entwickelte Wärme erhitzt werden können.

Beträgt die Explosionswärme irgend eines Sprengstoffs, bei konstant bleibendem Volum gemessen, Q *Cal.* und wird die mittlere spezifische Wärme seiner Explosionsprodukte mit c bezeichnet, dann ist die Temperatursteigerung t gegeben durch die Gleichung $t = Q/c$. Indessen ist die mittlere spezifische Wärme c der Gase und Gasgemische bei den hier in Frage kommenden Vorgängen keine Konstante, sondern eine Funktion der Temperatur, u. zw. nicht unbeträchtlich wachsend mit zunehmender Temperatur. In erster Annäherung kann der Wert von c für jede Temperatur durch den

linearen Ausdruck $c = a + b t$, worin a und b empirisch ermittelte Größen bedeuten, wiedergegeben werden, und man erhält dann für Q die Beziehung $Q = a t + b t^2$ und für die gesuchte Temperatur t den Ausdruck

$$2 b$$

Je nachdem man das in den Explosionsprodukten auftretende Wasser als flüssiges Wasser oder, wie zweckmäßiger erscheint, als Wasserdampf in die Rechnung einstellt, ergeben sich für die Explosionstemperatur verschiedene Zahlen, die namentlich bei Sprengstoffen mit großem Gehalt an Ammonnitrat stark voneinander abweichen können. Zieht man weiter in Betracht, daß das Gesetz der Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur bisher nur für wenige Elemente sicher erkannt ist, so ergibt sich, daß diese theoretischen Explosionstemperaturen mit Vorbehalt aufzunehmen sind. Gleichwohl dienen sie in manchen kohlenbergbautreibenden Ländern als Anhalt für die Beurteilung der Schlagwettersicherheit von Sprengmitteln und besitzen insofern technisches Interesse. In Tabelle 8 sind die nach obenstehender Formel berechneten Explosionstemperaturen für eine Reihe von viel benutzten Substanzen und Mischungen zusammengestellt.

Tabelle 8. Explosionstemperaturen einiger Explosivstoffe.

Bezeichnung	Berechnete Explosionstemperatur Grade
Knallquecksilber	3530
Sprenggelatine (7% Kollodiumwolle)	3540
Nitroglycerin	3470
Ammonal (3 Ammonnitrat + 2 Aluminium)	3150
Sprengluftpatronen (60% Kieselgur + 40% Paraffin)	3150
Gurdynamit (25% Kieselgur)	3160
Gelatinedynamit	2900
Schießwolle (13% Stickstoff)	2700
Nitroglycerinpulver (Ballistit)	2900
Schwarzpulver	2700
Pikrinsäure	2430
Nitrocellulosepulver	2400
Kollodiumwolle (11% Stickstoff)	1940
Trinitrotoluol	2200
Grisoutit	2000
Kohlencarbonit	1850
Westfalit	1800
Wetter-Astralit	1740
Roburit I	1600
Ammonnitrat 90 + Kollodiumwolle 10	1450
Ammonnitrat	1230

Eine unmittelbare Messung der mit Explosionsvorgängen Hand in Hand gehenden Temperatursteigerung ist zwar oft versucht worden, führte aber immer nur zu Werten, die beträchtlich hinter den tatsächlich auftretenden Maximaltemperaturen zurückbleiben. Man brachte beispielsweise 3 *kg* Schießwolle bei einer Ladedichte von 0,28 in einer Stahlbombe zur Explosion; im Innern dieser Ladung befand sich ein kleines Bündel Osmiumdraht. Nach beendigter Explosion wurden die Wandungen der Explosionsbombe abgeschabt und in den Spänen Osmium nachgewiesen. Nimmt man an, daß wenigstens ein Teil des Osmiums auf dem Wege der Verflüchtigung in die Metallwandung geraten sei, so wäre die Maximaltemperatur des Explosionsvorgangs als beträchtlich oberhalb des Schmelzpunktes von Osmium (2500°) liegend zu schätzen. In der Tat errechnet sich die Explosionstemperatur von Schießwolle zu etwa 2700°.

Für die Mehrzahl technischer Anwendungen genügt eine relative Ermittlung der Explosionstemperatur, wie sie z. B. in der Art erlangt werden kann, daß man die

heißen Explosionsgase durch enge Kanäle hindurchschlagen läßt und den Umfang der eingetretenen Abschmelzerscheinungen feststellt.

Man bedient sich zu diesen Messungen einer kleinen Bombe (Abb. 366), welche außer der elektrischen Zündvorrichtung *A* einen zweiten seitlichen Ansatz *B* zur Aufnahme eines durchbohrten Metallzylinders *C* trägt. Solche Probezylinder von 40 *mm* Höhe und 22 *mm* Weite, aus Stahl oder anderem schwer schmelzbaren Material gefertigt, besitzen einen zentralen Kanal von 1 *mm* Weite, durch welchen die Explosionsgase nach dem Schuß ihren Weg ins Freie nehmen. Der Probezylinder wird dann sorgfältig gereinigt und gewogen; in dessen Gewichtsabnahme, welche je nach dem Charakter des betreffenden Explosivstoffs und dem entwickelten Druck bis zu mehreren Prozenten betragen kann, hat man ein Maß für die thermische Intensität der Explosionsgase zweier miteinander verglichener Sprengstoffe.

Ähnliche Ausbrennungen, im engen Zusammenhange mit der hohen Temperatur der Pulvergase stehend, zeigen sich beim Schießen aus Feuerwaffen, namentlich aus schweren Geschützen mit großen Pulverladungen, u. zw. am Übergang des Geschoßraumes in die Züge. In dem Maße, wie es gelang, die Explosionswärme der Treibmittel, im besonderen der nitroglycerinhaltigen gelatinierten Pulver, durch Zusatzstoffe, Verringerung des Nitroglyceringehalts und andere Maßnahmen herabzudrücken, verminderten sich diese in der Militärtechnik sehr störend empfundenen Erosionserscheinungen.

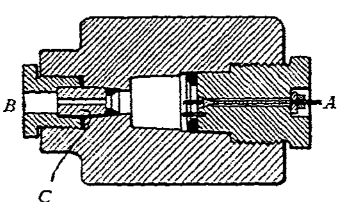


Abb. 366. Bombe zur Messung der relativen Explosionstemperatur.

Was die Explosionsgase selbst anlangt, von deren hoher Temperatur im vorstehenden die Rede war, so hat man in ihnen vor allem die materiellen Träger der bei Explosionsvorgängen freiwerdenden chemischen Energie zu erblicken. Der Raum, welchen die von 1 *g* Explosivstoff erzeugten Gase bei 0° und 760 *mm* einnehmen, ausgedrückt in Kubikzentimetern, ist ein im allgemeinen konstantes, nur von der chemischen Zusammensetzung der Explosionsgase abhängiges und daher charakteristisches Merkmal. Analog der Definition des *spez. Gew.* spricht man hierbei vom spezifischen Gasvolum eines Explosivstoffs. Das spezifische Gasvolum V_o, multipliziert mit der Explosionswärme Q, also der Ausdruck $V_o \cdot Q$, ist von BERTHELOT als charakteristisches Produkt des Explosivstoffs bezeichnet und als ein relatives Maß für die mechanische Arbeitsleistung der Explosivstoffe vorgeschlagen worden.

Hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung unterliegen die Explosionsgase sowohl im Bergwerksbetrieb (hier Schwaden genannt) als auch im Artilleriewesen einer sorgfältigen Überwachung, da manche von ihnen, wie Kohlenoxyd, Stickstoffoxyde, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff, giftige Eigenschaften besitzen, andere, wie Wasserstoff, Methan und wiederum Kohlenoxyd in Mischung mit Luft ihrerseits explosible Mischungen zu bilden vermögen. Im voraus läßt sich die Beschaffenheit der Schwaden nur für solche Sprengstoffe angeben, die genügend Sauerstoff enthalten, um eine vollkommene Verbrennung der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser zu ermöglichen. Enthält aber ein Explosivstoff zu wenig Sauerstoff, um allen Kohlenstoff in Kohlensäure und allen Wasserstoff in Wasser umzuwandeln, dann werden diese Elemente nur zum Teil oxydiert oder die Oxydation bleibt auf Zwischenstufen stehen, und die tatsächliche Zusammensetzung der Explosionsgase im Augenblick der Explosion ist von den das chemische Gleichgewicht bestimmenden Faktoren sowie, falls das Gleichgewicht bei der Explosionstemperatur nicht erreicht wurde oder sich bei der Abkühlung wesentlich verschob, von den meist sehr großen Reaktionsgeschwindigkeiten bei den in Frage kommenden hohen Temperaturen abhängig. Zu den Explosivstoffen der erstgenannten Art zählen Nitroglycerin, Ammonnitrat, Ammonperchlorat, zu denen der zweiten Art Pikrinsäure, Trinitrotoluol sowie sämtliche Nitrierungsstufen der Cellulose.

Die vorliegenden Analysenergebnisse über die Zusammensetzung der Explosionsgase beziehen sich daher in allen Fällen nicht auf deren Beschaffenheit bei der

Explosionstemperatur, sondern nach erfolgter Abkühlung auf Zimmertemperatur. Den entstandenen Wasserdampf findet man der Hauptmenge nach als kondensiertes Wasser wieder. Substanzen, die nur bei hoher Temperatur oder hohem Druck oder gleichzeitiger Beeinflussung durch diese beiden Faktoren nebeneinander Bestand haben, sind bei der Abkühlung in Reaktion getreten und mögen zum Teil oder ganz wieder verschwunden sein; solche dagegen, die nur bei niederen Drucken und Temperaturen beständig sind, wie Methan, können erst bei der Abkühlung entstanden sein. Aus entsprechender Ursache beobachtet man mit steigender Ladedichte eine stetige Zunahme der Kohlensäure bei gleichzeitiger Abnahme des Kohlenoxyds sowie Anwachsen des Wasserstoffgehalts bei geringer Ladedichte, dem bei den höheren dauernde Abnahme folgt.

Wegen der hohen Umwandlungstemperaturen explosiver Reaktionen hat man ferner mit der Möglichkeit gerechnet, daß Kohlensäure und Wasserdampf in erheblichem Grade dissoziiert sein könnten. Solange sich der Explosionsdruck in der Größenordnung von unter 100 *Atm.* hält, wie es im Fall der explosiven Umwandlung von Gasmischungen zutrifft, ist allerdings eine nicht unbeträchtliche Dissoziation sowohl der Kohlensäure als auch des Wasserdampfes möglich und tatsächlich nachgewiesen. Zählt aber der Explosionsdruck nach Tausenden von Atmosphären, wie bei festen und flüssigen Explosivstoffen unter hohen Ladedichten oder wenn der freiliegende Sprengstoff mittels Sprengkapsel detoniert wird, dann ist die Bedingung für eine beträchtliche Dissoziation — niedriger Druck bei gleichzeitig hoher Temperatur — nicht erfüllt. Denn in dem Maße, wie der anfänglich hohe Explosionsdruck sinkt, fällt infolge Expansion der Gase und Wärmestrahlung auch die Temperatur derart, daß zu keiner Zeit und an keiner Stelle die für eine erhebliche Dissoziation günstigen Verhältnisse vorliegen.

Eine weitere Folge der hohen Temperatur, unterstützt durch den Verdichtungszustand der bei Explosionsvorgängen freigewordenen Gase, ist deren Vermögen zu leuchten oder auch sich an der Luft zu entzünden, wodurch die Explosionsflamme zustande kommt. Schon bei flüchtiger Beurteilung erkennt man als eigentümliche Merkmale der Explosionsflammen mehr oder weniger stark hervortretende Verschiedenheiten hinsichtlich Leuchtkraft, Größe sowie Dauer, und es stehen diese Ungleichheiten in nachweisbarem Zusammenhang mit den Umständen bei der Explosion wie auch mit der chemischen und physikalischen Beschaffenheit des Sprengstoffs selbst. Besonderen Anlaß, das Wesen der Explosionsflamme näher zu studieren, hat die Auffassung geboten, wonach die Gefährlichkeit von Schwarzpulver und Dynamit bei der Sprengarbeit in schlagwetterführenden Kohlengruben in der Hauptsache auf den Charakter der dabei auftretenden Explosionsflamme zurückzuführen sei. Auch beim Schuß aus Feuerwaffen, zumal solchen größeren Kalibers, werden außerhalb und innerhalb der Rohre unerwünschte Flammenerscheinungen, die Mündungsfeuer und Nachflammer beobachtet; sie beruhen auf einer nachträglichen Entflammung der in den Explosionsgasen vertretenen brennbaren Bestandteile, wenn diese bei hinreichend hoher Temperatur Gelegenheit finden, sich mit der Außenluft in geeigneten Verhältnissen zu mischen.

Eine Vorstellung von der relativen Größe der Explosionsflamme eines Sprengstoffs suchte man zunächst in der Art zu gewinnen, daß man leicht entzündliche Substanzen, beispielsweise Schwarzpulver oder trockene Schießbaumwolle, im Umkreise der detonierenden Masse aufstellte. Zuverlässigeres experimentelles Material erhielt man auf photographischem Wege, indem man die Explosion einer freihängenden Sprengpatrone bei dunkler Nacht in angemessener Entfernung von dem geöffneten Objektiv einer Kamera vor sich gehen ließ. Aus den so gewonnenen photographischen Bildern wurde geschlossen, daß die verschiedenen Sprengstofftypen durch charakteristische Lichterscheinungen ausgezeichnet seien. Im allgemeinen erwies sich die Größe der Explosionsflamme als in Parallele stehend mit der Höhe der Explosionswärme des betreffenden Sprengstoffs. Sprengstoffe mit sehr hoher Explosionswärme (vgl. Tabelle 1), wie Sprenggelatine, Gurdynamit, Gelatinedynamit, erzeugten weitreichende Bilder auf der lichtempfindlichen Platte. Sprengstoffe mit verhältnismäßig niedriger Explosionswärme, wie die nitroglycerinarmen Wetterdynamite und Carbonite, insbesondere aber die schlagwettersicheren Ammonsalpeter-

gemische, ergaben weit weniger augenfällige Flammenerscheinungen; in einzelnen Fällen schien die Explosionsflamme überhaupt zu fehlen.

Auch die Flammendauer der Explosivstoffe hat man auf photographischem Wege ermittelt. Man brachte 10 *g* Sprengstoff als lockeres Pulver in einen kleinen Stahlmörser und feuerte mittels Sprengkapsel ab; die geringe Menge detonierender Substanz erlaubte, bei Tag in einem lichtdicht abgeschlossenen Raume zu arbeiten. Neben einem Apparat, der die Ausdehnung und Gestalt der auftretenden Flamme photographierte, war ein zweiter aufgestellt, der die Zeitdauer des Lichtbildes festhielt.

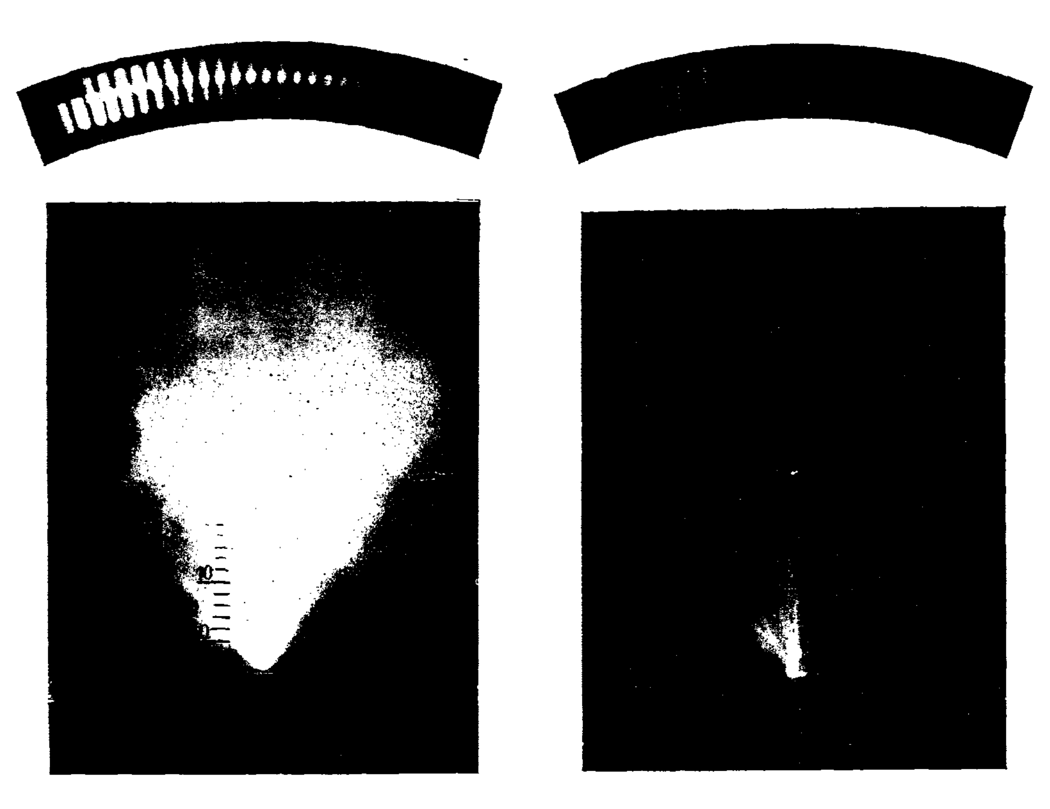


Abb. 367. Flammenbild von Gurdynamit. Abb. 368. Flammenbild von Ammoncarbonit.

Das Wesentliche dieser zweiten Vorrichtung bestand in einer mit regelbarer Geschwindigkeit drehbaren Aluminiumscheibe, die mit 2 einander diametral gegenüberliegenden Ausschnitten versehen war. Vor der Aluminiumscheibe befand sich eine feststehende, mit Skala versehene Glasscheibe, die eine Teilung von 250 Strichen auf 1 *m* Umkreis trug. Das den Ausschnitt der Aluminiumscheibe durchstreichende Licht fiel auf einen feststehenden, empfindlichen, photographischen Film. Bevor man zur Detonation des Sprengstoffs schritt, wurde die drehbare Scheibe auf eine passende Umdrehungsgeschwindigkeit gebracht. Beim Schuß bildete die Flamme des detonierenden Sprengstoffs durch den sich rasch umdrehenden Ausschnitt der Aluminiumscheibe hindurch einen Teil der Skala auf dem Film ab, u. zw. einen umso längeren, je länger die Lichtwirkung dauerte.

Flammenbilder von verhältnismäßig großer Ausdehnung und relativ langer Dauer zeigten Gurdynamit (Abb. 367), Sprenggelatine, Gelatinedynamit, Ammonal. Alle diese Sprengstoffe entwickeln bei der Explosion verhältnismäßig viel Wärme. Der Umstand, daß sie gleichzeitig Flammenbilder von großer Ausdehnung und langer Dauer erzeugen, steht im Einklang mit der Tatsache, daß diese Sprengstoffe keine Schlagwettersicherheit besitzen, weswegen sie für Kohlengruben, auch wenn keine Gasausströmungen dahin stattfinden, sondern allein Kohlenstaub in Frage kommt, nicht verwendbar sind.

Eine zweite Gruppe umfaßt Flammenbilder von nur geringer Ausdehnung und fast unmeßbar kurzer Zeitdauer von weniger als 0,0002″; hierher gehört die

Mehrzahl der auf Grundlage des Ammonnitrats zusammengesetzten schlagwettersicheren Sprengstoffe, wie Ammoncarbonit (Abb. 368). Diese Sprengstoffe sind durch relativ geringe Wärmeentwicklung bei der Explosion gekennzeichnet, und da auch die Dauer der Flamme nur ungemein kurz ist, so liegt es nahe, ihre geringe Neigung, schlagende Wetter oder Kohlenstaubaufwirbelungen zu entzünden, mit diesen Eigenschaften in Verbindung zu bringen.

Eine dritte Gruppe Flammenbilder zeigt an Stelle einer Explosionsflamme deren zwei, sowohl örtlich wie zeitlich voneinander getrennte, u. zw. folgt auf eine kleinere „primäre" Flamme von sehr kurzer Dauer eine meist viel umfangreichere, die nicht vor dem Verlöschen der ersten erscheint und eine viel längere Dauer hat. Die Entstehung dieser später auftretenden „sekundären" Flamme ist nach dem oben über die Zusammensetzung der gasförmigen Explosionsprodukte von Sprengstoffen Gesagten leicht verständlich; es sind die entflammten Anteile der Explosionsgase, soweit solche noch entzündlich sind und Gelegenheit haben, sich mit Luft in geeigneten Verhältnissen bei ausreichend hoher Temperatur zu vermischen. Die primäre Flamme hat etwa 0,00001″ Dauer; von ihrem Verlöschen bis zum Beginn der sekundären Flamme verstreicht bei Pikrinsäure (Abb. 369) etwa 0,002″; die Dauer der sekundären Flamme selbst beträgt aber etwa 0,01″. Daß das Auftreten einer solchen, verhältnismäßig lange dauernden Explosionsflamme in Gegenwart entzündlicher Schlagwettergase oder von Wolken aus feinem Kohlenstaub eine Gefahr bedeutet, ist einleuchtend, und es sind daher auch derartige Explosivstoffe, wie Pikrinsäure, Trinitrotoluol, Schießbaumwolle, für sich allein zur Verwendung in Kohlengruben nicht geeignet.



Abb. 369. Primäres und sekundäres Flammenbild von Pikrinsäure.

In der Reihenfolge der Begleiterscheinungen eines jeden Explosionsvorgangs tritt als eine der letzten, aber nicht selten umfangreichsten die größere oder geringere Wirkung in die Ferne hervor. Die plötzlich entfesselte Energie des Sprengstoffs erregt in dem umgebenden Medium (Luft, Wasser, Erdboden) eine Gleichgewichtsstörung, die sich vom Explosionsherd aus wellenförmig, als Explosionsstoß, ausbreitet. Während die früher behandelte Explosionswelle nur in der Sprengstoffmaterie selbst die Bedingungen ihrer Existenz findet, vermag der Explosionsstoß auch in nicht explosibler Masse, in den bei der Explosion entstandenen gasförmigen Produkten, namentlich in der umgebenden Atmosphäre, mit großer Geschwindigkeit fortzuschreiten. Beide Arten der Fortpflanzung eines sehr heftigen Impulses haben neben großer Geschwindigkeit hohe Intensität miteinander gemein, unterscheiden sich aber darin, daß der Explosionsstoß mit wachsender Entfernung vom Explosionsherd seinen Charakter einbüßt und rasch in eine gewöhnliche Schallwelle übergeht. Der Explosionsstoß ist eine physikalische Erscheinung, die Explosionswelle dagegen ein vorwiegend chemischer Vorgang.

Das Bestehen einer Fernwirkung explosiver Vorgänge wurde schon lange auf Grund von Beobachtungen bei großen Schwarzpulverexplosionen vermutet. Daß man es mit einer beim Detonieren von Sprengstoffen aller Art regelmäßig auftretenden Erscheinung zu tun habe, zeigte sich, als es gelang, unterseeische Sprengladungen durch andere Schießwollminen ohne direkte Initiierung zur Explosion zu bringen, u. zw. auf Entfernungen hin, die es als ausgeschlossen erscheinen lassen, daß Wurfstücke oder durch die Wasserschicht dringende heiße Gase den zweiten Explosionsvorgang veranlaßt haben könnten. Man hat diese Art der Explosionsauslösung als Initiierung durch Influenz bezeichnet; sie ist eine Wirkung der vom Explosionsherd in das umgebende Medium ausgesendeten Kompressionswellen.

Der Explosionsstoß besitzt in der nächsten Umgebung des Explosionsherdes eine sehr große Fortpflanzungsgeschwindigkeit, die bei weitem diejenige des Schalles, unter Umständen sogar die der Explosionswelle selbst übertreffen kann. Für ein Gurdynamit, dessen Detonationsgeschwindigkeit zu 7000 *m* ermittelt worden war, ergab sich die Geschwindigkeit der Luftstoßwelle auf 5 *cm* Entfernung vom nächsten Punkt der 100 *g* wiegenden Dynamitpatrone zu 3000 *m* und für Cheddit, dessen Detonationsgeschwindigkeit 3000 *m* betrug, unter den gleichen Bedingungen zu 950 *m*. Die rasche Abnahme der Geschwindigkeit des Explosionsstoßes ist für das Medium Luft aus Tabelle 9 zu entnehmen.

Tabelle 9. Geschwindigkeit des Explosionsstoßes.

Abstand von der Sprengstoffpatrone	Sprengstoffpatrone aus	
	Cellulosedynamit mit 60% Nitroglycerin	Cellulosedynamit mit 40% Nitroglycerin
mm	*m*	*m*
0	5795	4796
254	5260	4610
508	4372	3791
762	3567	2908

Eine Bestätigung und Erweiterung dieser mit verhältnismäßig geringen Sprengstoffmengen über Fernwirkung von Explosionen gewonnenen Erfahrungen lieferten zahlreiche Explosionsunfälle sowie an verschiedenen Orten angestellte Explosionsversuche, wobei bis zu 1500 *kg* Sprengstoff auf einmal zur Detonation gebracht wurden. Um die Geschwindigkeit des Explosionsstoßes zu messen, bediente man sich elektrischer Kontakte, welche durch den Ausschlag einer Metallmembran geöffnet wurden, sobald sie in den Bereich der fortschreitenden Lufterschütterung kamen. Die erste Unterbrechungsstelle lag in der explodierenden Sprengstoffmasse selbst und bestand aus einem schwachen Kupferdraht. In Rücksicht auf die zerstörende Wirkung des Luftstoßes waren die nächstfolgenden Unterbrecherapparate so einfach wie möglich konstruiert.

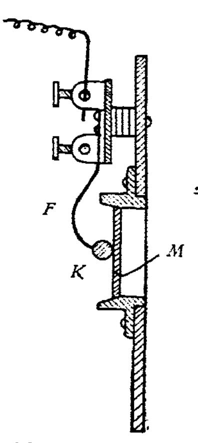


Abb. 370. Apparat zur Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Explosionsstoßes.

Tabelle 10. Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Explosionsstoßes von der Natur des Sprengstoffs.

Bezeichnung	Sprengstoffmenge	Entfernung vom Explosionsherd in Metern und mittlere Geschwindigkeit des Explosionsstoßes		
	kg	0—20	20—40	40—60
Schwarzpulver . . .	300	530	380	360
Cheddit	150	590	413	360
Pikrinsäure	100	638	379	357

Eine Blechscheibe, mit Hilfe einer leichten Feder auf einem Holzpfahl befestigt, befand sich im Ruhezustand gegen eine von demselben Pfahl getragene Metallschraube angedrückt; sobald aber durch den Explosionsstoß die Scheibe zurückwich, wurde der zwischen Schraube und Scheibe kreisende galvanische

Strom unterbrochen. Für große Entfernungen bedurfte man anderer Apparate von größerer Empfindlichkeit. Eine kleine Stahlkugel *K* (Abb. 370) wurde durch die isolierte Feder *F* leicht gegen eine Schwarzblechmembran *M* angedrückt. Im Ruhezustande durchfloß der elektrische Strom Membran, Kugel und Feder; unter dem Einfluß des Luftstoßes schwang die Kugel leicht zurück, trennte sich von der Membran und unterbrach den Strom.

Aus den in Tabelle 10 niedergelegten Ergebnissen dieser Versuche ergibt sich deutlich, daß die Geschwindigkeit des Explosionsstoßes für eine gegebene Entfernung nicht nur von der Sprengstoffmenge, sondern auch von der Natur des Sprengstoffs abhängig ist.

Mit erheblich größerer Geschwindigkeit als in Luft pflanzt sich der Explosionsstoß in dichteren Medien, namentlich im Wasser und Erdboden, fort, und es erklärt sich hieraus die Tatsache, daß man bei großen Sprengungen unter Wasser 3 getrennte Erschütterungen verspürt, entsprechend den 3 Medien von ungleicher Dichte, Wasser, Luft und Erde, in denen sich der Explosionsstoß mit ungleicher Geschwindigkeit fortpflanzt.

Um für die bei zufälligen Explosionen größeren Umfangs beobachteten, sehr verwickelten, mechanischen Kraftäußerungen ein besseres Verständnis zu gewinnen, hat man auch die Intensität des Explosionsstoßes zu messen versucht. Um den Explosionsherd strahlenförmig angeordnete, empfindlich gelagerte Kugeln wurden durch den Explosionsstoß aus ihrer Ruhelage fortbewegt oder auch fest angebrachte Glasscheiben durch den Explosionsstoß zertrümmert. Genauere Meßverfahren für den Druckverlauf im Explosionsstoß wurden gelegentlich der Vernichtung großer Sprengstoffmengen nach Beendigung des Weltkrieges in Anwendung gebracht. Als Höchstwerte des gemessenen Überdrucks bei Detonation von 1000 *kg* Nitrosprengstoff ergaben sich:

Abstand vom Explosionsherd in Metern	500	640	1000	1500	2000	2500
Druck in g/cm^2	40	30	20	15	12	10

In 1 *km* Abstand vom Explosionsherd betrug also der Luftdruck 200 *kg* auf 1 m^2, entsprechend dem Druck eines Orkans von 40 *m*/Sek. Geschwindigkeit. Auf Grund solcher Versuche gelang es, die mechanischen Wirkungen eines Explosionsstoßes der Berechnung zugänglich zu machen und auch für die Abhängigkeit der Fernwirkung von der Menge des detonierenden Sprengstoffs eine Gesetzmäßigkeit aufzufinden. Es zeigte sich, daß in bezug auf die zerstörende Wirkung des Explosionsstoßes sich alles so vollzieht, als ob die Energie der explodierenden Masse zusammengedrängt wäre auf die Oberfläche von aufeinanderfolgenden Kugelschalen, deren Mittelpunkt im Zentrum des Explosionsherdes liegt. Die Fernwirkungsgrenzen des Explosionsstoßes erweisen sich als ungefähr proportional den Quadratwurzeln aus den Sprengstoffmengen; mit wachsender Sprengstoffmenge wird die Zone der Gefährdung sehr bald von jener praktisch unabhängig.

Trifft der Explosionsstoß mit hinreichender Intensität einen zweiten Sprengstoff, so wird dieser selbst zur Explosion veranlaßt. Man macht von dieser Art der Initiierung einer Sprengladung durch eine „Primärladung" häufig praktische Anwendung. Die Entfernung, auf welche die Detonation durch dieses Verfahren der Übertragung vermittelt wird, ist in erster Linie eine Funktion der Quantität der Primärladung (Tabelle 11). In zweiter Linie spielt die Natur des Sprengstoffs der Primärladung eine Rolle. Bei manchen Explosivstoffen, wie Pikrinsäure, tritt die Fähigkeit, Detonationswirkungen auf größere Entfernungen zu übertragen, sehr wenig hervor. Andere, nahe miteinander verwandte Sprengstoffe, wie Sprenggelatine, Gurdynamit, 80%iger und 65%iger Gelatinedynamit, zeigen hinsichtlich der Entfernung, auf welche sie unter vergleichbaren Verhältnissen Initiierwirkung ausüben,

Tabelle 11. Initiierungsentfernung von Gelatinedynamit mit Hilfe von Gelatinedynamit.

Primärladung *kg*	Entfernung der Sekundärladung *m*
1	0,90
5	1,45
10	1,80
25	2,25
50	2,50
100	2,75
200	5,25

ein fast willkürlich hin und her schwankendes Verhalten. Auch kommt es für die Übertragungsfähigkeit von Sprengstoffpatronen sehr darauf an, ob die Sprengkapsel am vorderen oder hinteren Ende der Patrone sitzt; im ersten Falle pflegt ein weit größerer Übertragungsbereich erzielt zu werden.

Zwei intensive Explosionsstöße, welche in entgegengesetzter Richtung aufeinandertreffen, können die am Orte ihrer Begegnung befindliche Luftmasse derart verdichten, daß diese ins Glühen gerät. Der hierfür benötigte Kompressionsdruck ist verhältnismäßig gering und kann leicht durch zwei einander nahestehende Sprengstoffpatronen hervorgerufen werden. Der Druck braucht nur etwa 200 *Atm.* zu betragen, um vorübergehend die Luft von 0° auf 1000° zu erhitzen. In Abb. 371 ist diese Glühwirkung durch Kompressionsdruck zu erkennen; zwischen den beiden zur Detonation gebrachten Sprengstoffpatronen zeigt sich eine leuchtende Zone komprimierter Luft. Die praktische Bedeutung dieser Erscheinung für die Sprengtechnik liegt in der Möglichkeit, daß analoge Vorkommnisse sich in der Kohlengrube zutragen und zur Entzündung von Schlagwettern Anlaß geben können.

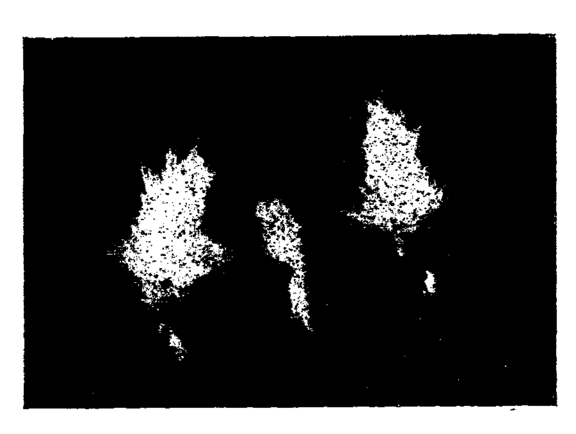


Abb. 371. Glühwirkung des Kompressionsdruckes.

Kapitel 2. *Schwarzpulver.*

Das Schwarzpulver ist bekanntlich keine chemisch einheitliche Substanz, sondern besteht aus einer innigen Mischung von Kalisalpeter, Schwefel und Holzkohle im Verhältnis von etwa 6 : 1 : 1 *Gew.-Tl.* In Pulverproben aus frühester Zeit begegnet man noch großen Schwankungen der Mengenverhältnisse; doch sind im Lauf der Jahrzehnte viele ehemals übliche Sätze außer Gebrauch gekommen, und man hat sich immer mehr einem konstanten Verhältnis der Bestandteile des Schießpulvers genähert. Heute ist es im allgemeinen 74 – 75 % Kalisalpeter, 10 – 12,5 % Schwefel, 12,5 – 16 % Holzkohle neben 1 – 1,5 % Feuchtigkeit. Dieses Mengenverhältnis ist rein empirisch durch eine zum Teil jahrhundertelange Erprobung als dasjenige ermittelt worden, welches unter den gegebenen Bedingungen der Herstellung und des Gebrauchs in Feuerwaffen oder für den Bergbau den Anforderungen am meisten gerecht wird. Nur für gewisse Sprengzwecke kommen erheblich abweichende Mengenverhältnisse noch in Betracht; man verringert den Salpetergehalt, erhöht den Schwefelgehalt und ersetzt auch wohl einen Teil der Kohle durch Kohlehydrate. So besteht der Cahücit aus 70 – 48 % Kalisalpeter, 8 – 12 % Schwefel, 8 % Ruß, 13 – 30 % Holzmehl, 1 – 2 % Eisensulfat und wird in zylindrischen, an beiden Enden als Kugelkalotten ausgebildeten Körpern geliefert. Tabelle 12 gibt eine Übersicht über Korngröße und Zusammensetzung moderner Schwarzpulver in Belgien, für welches Land besonders eingehende Mitteilungen vorliegen.

Wenngleich sich das Mischungsverhältnis der Bestandteile von Schwarzpulver nicht durch eine einfache chemische Gleichung wiedergeben läßt, so dürfte doch die Rolle der einzelnen Komponenten im großen und ganzen geklärt sein (H. DEBUS, *A.* **265**, 257 [1891]). Über die Bedeutung des Salpeters im Schießpulver als sauerstoffabgebende, die Verbrennung sowohl einleitende als auch unterhaltende Substanz kann kein Zweifel obwalten. Es ist aber die Frage aufgeworfen worden, wieviel Salpeter man einer gegebenen Gewichtsmenge Schwefel und Kohlenstoff zusetzen

müsse, um ein Schießpulver von maximaler Energie zu erhalten. Diese Frage hat dahingehend ihre Lösung gefunden, daß man auf 16 *Mol.* Kalisalpeter 16 Atome Schwefel und 24 Atome Kohlenstoff, letzteren als chemisch reinen Kohlenstoff gedacht, nehmen müßte. In der Tat entspricht ein französisches Sprengpulver diesen theoretischen Verhältnissen so genau, als sich von einer mechanischen Mischung erwarten läßt.

Tabelle 12. Korngröße und Zusammensetzung der wichtigsten Schwarzpulver.

Bezeichnung	Ungefähre Korngröße *mm*	Zusammensetzung: Salpeter	Schwefel	Kohle	Kohlehydrate
Sprengpulver	3	75	12	13	
Jagdpulver, 7 Sorten	0,5–2	78	10	12	
Kriegspulver: Gewehrpulver; Geschützpulver, 3 Sorten	1–1,5; 1–2,5; 6–10; 13–16	75	12,5	12,5	
Pulver für die Ausfuhr	3	68	10	22	
Mehlpulver, lose	nichtgekörnt	70	13	14	3 Holzmehl
Mehlpulver in Patronen	12–13 *cm* lang und 18–20 *mm* im Durchmesser	70	13	14	3 Dextrin

Bei konstantem Salpeter- und Schwefelverhältnis wächst der Energieinhalt des Schießpulvers mit dem Gehalt an Kohlenstoff; bei konstantem Salpeter- und Kohlenstoffverhältnis vermindert er sich mit wachsender Menge des Schwefels. Die entwickelte Gasmenge (das spezifische Gasvolumen) wächst zwar mit zunehmendem Gehalt an Schwefel und Kohlenstoff, aber die entwickelte Wärmemenge (Explosionswärme) nimmt ab.

Größter Energieinhalt ist indessen nicht der wichtigste der für ein Treib- oder Sprengmittel in Frage kommenden Gesichtspunkte; im Fall des Schwarzpulvers handelt es sich vornehmlich um leichte Entzündlichkeit, die, je nach den Umständen, bald als Vorzug desselben, bald als eine üble Eigenschaft zu betrachten ist. Eine Mischung von Kalisalpeter und Kohle ist weniger leicht entzündlich als eine solche, die neben diesen beiden Körpern noch Schwefel enthält. Der Schwefel vermittelt die Entzündung des Schießpulvers und beschleunigt dessen Verbrennung, indem durch sein Schmelzen die Bestandteile des Pulvers so weit genähert werden, daß ein reaktionsbeschleunigendes Moment, in der Regel Temperaturerhöhung, wirksam werden kann. Da aber die Energie des Pulvers mit wachsendem Gehalt an Schwefel verringert wird, so ist es andererseits wünschenswert, den Schwefelgehalt so niedrig wie möglich zu halten. Lange Zeit betrachtete man 5 Atome Schwefel auf 16 *Mol.* Salpeter als die untere Grenze für die Schwefelmenge, welche ein gutes Schießpulver enthalten dürfe. Dennoch ging man mit dem braunen, prismatischen Pulver von der annähernden Zusammensetzung 79% Kalisalpeter, 2% Schwefel, 19% Kohle noch beträchtlich unter diese Grenze, verringerte dadurch allerdings die Entzündlichkeit sowie Verbrennungsgeschwindigkeit des Pulvers, erreichte aber, daß es sich den in großen Geschützen herrschenden ballistischen Verhältnissen besser anpaßte. Einmal entzündet, verbrannte dieses Pulver vollständiger und gleichmäßiger sowie mit günstigerer Energieentwicklung als das gewöhnliche Schießpulver. Auch mechanisch wirkt ein nicht zu geringer Schwefelgehalt nützlich, indem er den Zerfall des Pulverkorns bei Erschütterungen erschwert.

Während Kalisalpeter und Schwefel allen Ansprüchen der Schwarzpulverfabrikation genügen, sobald sie chemisch rein sind, fehlt ein ausgeprägtes Merkmal der Brauchbarkeit für Kohle. Im chemischen wie physikalischen Sinne ist Holzkohle unübersehbaren Schwankungen unterworfen, die es verursachen, daß nicht nur die relative Menge dieser Komponente, sondern auch ihre Beschaffenheit wesentlichen Einfluß auf den Charakter des erzeugten Pulvers gewinnt. Darum

galt schon in alten Zeiten der Ausspruch, daß mit der Kohle das Pulver stehe und falle. Die zur Pulverbereitung verwendete Kohle enthält neben Kohlenstoff immer bedeutende Mengen Wasserstoff und Sauerstoff; die für das braune prismatische Pulver verwendete schwach geröstete Strohcellulose bestand sogar nur zu 50% aus Kohlenstoff. Der Kohlenstoffgehalt der Kohle ist der angewendeten Verkohlungstemperatur nahezu proportional. Die bei 270° dargestellte Kohle, welche man mit dem Namen Rotkohle belegt, ist braunrot und etwas zerreiblich. Kohle, die bei einer über 280° liegenden Temperatur erzeugt wurde, besitzt eine dunkle bis schwarze Farbe und heißt deswegen auch Schwarzkohle. Sie ist von tiefschwarzem, samtartigem Bruch, spezifisch leicht, porös, weich und läßt sich zerreiben. Wird die Temperatur von 430° erheblich überschritten oder die Verkohlung rasch vorgenommen, so resultiert eine sehr harte, klingende Kohle, die sich für die Schwarzpulverfabrikation nicht eignet.

Zur Bereitung der Pulverkohle bedient man sich großer, bis zu 150 *kg* Holz fassender Zylinder. Der gebräuchlichste Apparat (Abb. 372) besteht aus 2 liegenden, in einander gesteckten Zylindern, von denen der innere, mit Stücken von Faulbaumholz, Erlenholz, Weidenholz gefüllte, an der einen Stirnseite offen ist. In den äußeren Zylinder tritt überhitzter Dampf ein, umspült den inneren Zylinder, tritt dann in diesen ein und verläßt ihn durch ein in der Stirnwand eingelassenes Rohr. Der Verkohlungsprozeß dauert 2–6 h, je nach Menge und Art des Holzes sowie der zu erzielenden Kohle. Die frisch erzeugte Kohle ist an der Luft selbstentzündlich und muß daher in geschlossenen Zylindern abkühlen. Nach *D. R. P.* 42470 kann man die Verkohlung auch mit heißer Kohlensäure durchführen und die Kohle in kalter Kohlensäure abkühlen lassen, wodurch einer Entzündung sicher vorgebeugt wird.

Die Herstellung des Schwarzpulvers beginnt mit dem Zerkleinern und Mischen der Pulverbestandteile. Dies geschieht meist in zylindrischen Trommeln aus Eisen oder Holz unter Mitwirkung von Bronzekugeln, wobei auf möglichst rasche und gefahrlose Arbeit Bedacht genommen wird. Schwefel und Kohle sowie Schwefel und Salpeter werden häufig zusammen zerkleinert, weil der Schwefel allein zusammenballen würde. Wenn die Ausgangsstoffe zerkleinert sind, werden sie in Trommeln von dickem Sohlleder mittels Pockholzkugeln in dem geforderten Verhältnis gemischt. Das so erhaltene lockere Pulvermehl ist noch kein brauchbares Schießpulver, wohl aber für Feuerwerkszwecke verwendbar; in der Regel wird es daher sofort mit 10–20% Wasser – je nach den Witterungsverhältnissen – angefeuchtet und auf Kollergängen gedichtet. Weil bei diesem Arbeitsvorgang wiederholt Explosionen eintraten, herrührend von der gleitenden Reibung der schweren Läufer auf dem Teller, hat man die Läufer aufgehängt, so daß sie den Läuferteller nicht berühren können. Die Arbeitsdauer auf den Kollergängen ist in den einzelnen Pulverfabriken sehr wechselnd; sie kann bis zu 3h für eine Beschickung von 50 *kg* Pulvermasse betragen. Die Pulvermasse durchläuft darnach ein aus paarweise übereinanderliegenden geriffelten Bronzewalzen bestehendes Quetschwerk, wird alsdann gesiebt und hierauf durch Pressen unter hohem Druck zu festen Kuchen vereinigt. Diese werden zerschlagen und die Stücke zwischen längs- und quergeriffelten

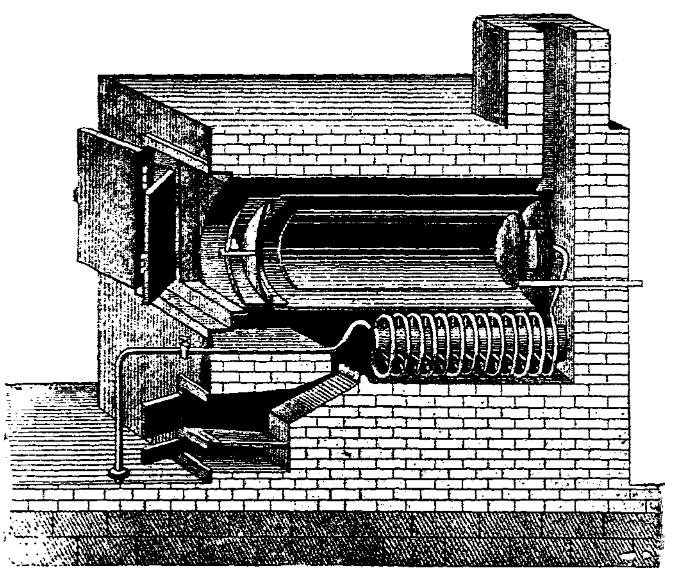


Abb. 372. Verkohlungsofen. (Aus Fabrication des Explosifs, Brüssel 1909, S. 13, Verlag von J. LEBÈGUE & Co.)

bronzenen Walzenpaaren in annähernd gleichmäßige Körner gebrochen. Das gekörnte Pulver wird in Trommeln aus Eichenholz geglättet, wobei die scharfen, leicht verletzbaren Ecken der Körner beseitigt und etwaige Hohlräume verstopft werden. Das nunmehr glänzende Pulver wird bei 40—50° getrocknet, in besonderen Anlagen (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **3**, 27 [1908]) entstaubt und mittels Siebe nach Korngrößen geschieden.

Für die großen Geschütze waren früher besondere Pulverformen im Gebrauch, beispielsweise das Kieselpulver, das Zylinderpulver, dessen einzelne Körner 18 *mm* dick und 12 *mm* hoch waren, sowie namentlich das prismatische Pulver von 24,8 *mm* Kornhöhe, 40 *mm* Kornbreite mit 7 Kanälen von 4,5 *mm* Öffnung.

Einfachere und deshalb billigere Fabrikationsweisen finden Anwendung, wo es sich um die Herstellung des für Sprengzwecke im Bergwerksbetriebe gebrauchten Schwarzpulvers handelt, von dem eine so peinlich gleichmäßige Leistung, wie die der Feuerwaffe, nicht verlangt wird. Diesem Pulver gibt man oft zylindrische oder sphärische Formen, die eine Durchbohrung oder seitliche Ausbohrung zur Aufnahme der Zündschnur besitzen.

Schwarzpulver besitzt eine schiefergraue Farbe und matten Glanz. Die Gewehrpulver haben eine *D* von 1,5—1,6, gepreßte Pulver eine solche von 1,7—1,9. Alle Schwarzpulversorten sind gegen feuchte Luft empfindlich; in Berührung mit Wasser verlieren sie ihren Zusammenhalt, indem der Salpeter herausgelöst wird. Daher verfährt man, wenn Schwarzpulver vernichtet werden soll, am einfachsten in der Weise, daß man es in Wasser bringt und durch Umrühren die Auflösung des Salpeters befördert. Funken oder Flammen entzünden loses Kornpulver sehr leicht und bringen es zur Verpuffung, wobei ein dichter, weißer Rauch entsteht. Wenn Blitzschläge Schwarzpulver trafen, war eine heftige Explosion die fast regelmäßige Folge. Auch Stöße, Reibung, vorzugsweise von Eisen auf Eisen, rufen leicht Explosion hervor.

Behufs Analyse des Schwarzpulvers wird es über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dadurch der Gehalt an Feuchtigkeit ermittelt. 5 *g* des getrockneten, fein geriebenen Pulvers werden auf einem getrockneten und gewogenen Filter so lange mit heißem Wasser ausgelaugt, bis im Filtrat mit einer Lösung von Diphenylamin in *konz.* Schwefelsäure keine Salpetersäurereaktion mehr eintritt. Das Filter mit Inhalt (Schwefel und Kohle) wird bei 90—100° getrocknet und gewogen. Auch das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand gut getrocknet, bis zum beginnenden Schmelzen des Salpeters erhitzt und gewogen. Das Filter mit Schwefel und Kohle wird mit Schwefelkohlenstoff so lange ausgezogen, bis dieser auf dem Uhrglas keinen Abdampfrückstand mehr hinterläßt; darauf wird mit Alkohol ausgewaschen und das Filter mit der Kohle bei 100° getrocknet. Zur Ermittlung des Gehalts an Schwefel dampft man 1—2 *g* fein zerriebenes Pulver mit Königswasser mehrere Male ein. Der Rückstand wird mit Salzsäure befeuchtet, zur Entfernung der Salpetersäure eingedampft und mit Wasser aufgenommen. Die Lösung wird filtriert und die Schwefelsäure gefällt. Weitere Methoden für die Untersuchung des Schwarzpulvers findet man in *Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **9**, 21 [1914].

Die Verwendung des Schwarzpulvers ist immer noch umfangreich. Als Geschoßtreibmittel ist es allerdings sehr in den Hintergrund getreten, doch werden erhebliche Mengen für Jagdpatronen verbraucht. In der Militärtechnik findet es für Minenladungen, zum Füllen von Schrapnells, als Beiladung für Zünder und Pulverkartuschen Anwendung. Es ist ein wichtiger Bestandteil von Feuerwerkssätzen, Zündschnüren, Knallpräparaten. Unter den Sprengmitteln spielt Schwarzpulver eine nicht unbedeutende Rolle.

Kapitel 3. *Rauchloses Pulver.*

Die rauchlosen Pulver sind ihrem Wesen nach Explosivstoffe von geregelter Verbrennungsgeschwindigkeit, wobei die Rauchlosigkeit eine Folge des Umstandes ist, daß ihre Verbrennung nur Gase oder Dämpfe, keine festen Körper liefert. Mit sehr wenigen Ausnahmen enthalten die rauchlosen Pulver als wichtigsten Bestandteil Nitrocellulose, u. zw. befindet sich diese nur selten in ihrer ursprünglichen Gestalt als lockere Faser, sondern meist im Zustande eines homogenen Kolloids. Wenn außer Nitrocellulose kein anderer Explosivstoff in der Pulvermasse

vorhanden ist, spricht man von einem reinen Nitrocellulosepulver. Die kurzweg als Nitroglycerinpulver bezeichneten Schießpulver führen neben Nitrocellulose auch Nitroglycerin als wesentlichen Bestandteil; beide Explosivstoffe sind ineinander gelöst oder miteinander so innig gemischt, daß das Ganze den Charakter eines homogenen Kolloids gewinnt. Indem die Fabrikation des rauchlosen Pulvers das Verfahren der „Gelatinierung" mehr oder weniger weitgehend durchführt, macht sie von Vorgängen Gebrauch, welche die chemische Beschaffenheit der Komponenten unberührt lassen, aber eine physikalische Ummodlung derselben behufs Herabsetzung der Verbrennungsgeschwindigkeit, Erhöhung der kubischen Dichte u. dgl. bewirken. Ähnliche Gesichtspunkte zwingen dazu, der Pulvermasse einen größeren oder geringeren Zusatz von nichtexplosiblen Stoffen einzuverleiben.

Die Herstellung des Nitrocellulosepulvers geht von fein gemahlener, sorgfältig gereinigter Nitrocellulose als Grundstoff aus. Diese wird zunächst entwässert, sei es durch Trocknen bei höherer Temperatur (40—45°), sei es mit Hilfe von Alkohol, welcher die in der Nitrocellulosefaser befindliche Feuchtigkeit verdrängt. Die noch alkoholfeuchte Nitrocellulose gelangt in Knetmaschinen, worin sie mit einem Lösemittel für Nitrocellulose im Verhältnis von etwa 1 *Gew.-Tl.* Nitrocellulose auf 0,5 *Gew.-Tl.* Lösemittel $^1/_2-2^h$ verknetet wird. Die nunmehr gelartige, bildsame Pulvermasse kommt alsdann in hydraulisch betriebene Preßtöpfe (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **4**, 381, 407, 429 [1909]), aus deren geschlitztem oder gelochtem Mundstück sie als ununterbrochener Strang herausgedrückt wird. Selbstverständlich richtet sich diese Formgebung darnach, ob man das Pulver in Gestalt von Blättchen, Streifen, Röhren, Schnüren u. s. w. zu erhalten wünscht.

Während der letzten Arbeitsvorgänge entweicht viel Lösemittel, welches in geeignet gekühlten Apparaten aufgefangen und wieder nutzbar gemacht wird. Dennoch verbleibt in der Pulvermasse so viel davon, daß ein nachfolgendes Trockenverfahren bei höherer Temperatur, sei es unter Atmosphärendruck, sei es im luftverdünnten Raum, nicht zu umgehen ist. Die letzten 2—3% Lösemittel verflüchtigen sich besonders schwierig, was in dem Umstande seine Erklärung findet, daß der Dampfdruck von in Lösung (z. B. in der gelatinierten Masse) befindlichen flüchtigen Substanzen mit abnehmender Konzentration derselben sehr klein wird.

Zur Verbesserung der ballistischen Leistung wird das Pulverkorn einer Oberflächenbehandlung unterzogen (*Ztschr. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen* **5**, 161, 188, 416 [1910]; **8**, 32 [1913]), indem man es in eine alkoholische Lösung von Campher, tetrasubstituierten Harnstoffen (Centralit, Bd. **III**, 163; *D. R. P.* 194874 [1906]) od. dgl. eintaucht. Man gewinnt so ein progressiv verbrennendes Pulver von günstigerem Gasdruckverhältnis und besserer Verwertung.

Gelatinierte Schießpulver, welche Nitroglycerin enthalten, werden in etwas abweichender Weise hergestellt, vornehmlich dann, wenn kein besonderes Lösemittel für die Nitrocellulose zur Anwendung kommen soll. Nach *D. R. P.* 53296 wird die Nitrocellulose nebst der erforderlichen Menge Nitroglycerin sowie etwa benötigten Zusatzstoffen in warmes Wasser gegeben und die entstehende Emulsion bis zur Gelatinierung der beiden Hauptbestandteile umgerührt. Sobald diese Umwandlung vollzogen ist, wird der größere Teil des Wassers durch Auspressen entfernt und hierauf die noch sehr feuchte krümelige Masse so lange durch geheizte Walzen gezogen, bis eine durchscheinende Platte von lederartiger Beschaffenheit entstanden ist. Diese wird dann in Streifen, Würfel oder Blättchen zerschnitten.

Beträgt der Nitroglyceringehalt der Pulvermasse weniger als etwa 30%, dann ist eine glatte Formgebung in der Regel nur möglich unter Zusatz von flüchtigen Verdünnungsmitteln, die nachträglich durch langwieriges Trocknen wieder entfernt werden müssen. Bei dickwandigen Röhrenpulvern, wie solche für die schweren Marinegeschütze von 28 *cm* Kaliber und darüber gebraucht werden, kann die Trocknung viele Monate in Anspruch nehmen, was die Kriegsbereitschaft im Falle

plötzlichen Bedarfs erschwert. Es bedeutet deswegen einen erheblichen Fortschritt, daß es nach dem *D. R. P.* 256 572 gelingt, in wenigen Tagen dickwandige Röhrenpulver fertigzustellen, u. zw. in der Weise, daß man die lösemittelfreie Pulvermasse durch Erhitzen auf 80—100° geschmeidig macht und sie bei diesen Temperaturen unter Anwendung bedeutender Drucke von 150 *Atm.* und mehr durch Matrizen preßt.

Die für Jagdzwecke bestimmten rauchschwachen Pulver werden in sehr mannigfaltiger Weise gefertigt, da bei ihnen die Ansprüche an Durchgelatinierung der Pulvermasse nicht so weit getrieben zu werden brauchen wie für Militärpulver. Hauptbestandteil ist auch hier nitrierte Cellulose; daneben finden sich, in mehr oder weniger inniger Gelatinierung mit der Nitrocellulose verbunden, Nitroglycerin, nitrierte Kohlenwasserstoffe, anorganische Nitrate, namentlich Barytsalpeter, Chromate, vorzugsweise Ammonbichromat (Tabelle 13).

Tabelle 13. Zusammensetzung wichtiger Typen von rauchlosen Schießpulvern.

Bezeichnung	Zusammensetzung in %							
	Kollodiumwolle	Schießwolle	Nitroglycerin	Nitrate Nitrokörper	Stabilisator	Andere Zusätze	Feuchtigkeit	Gelatiniermittel
a) Nitrocellulosepulver.								
Englisches Jagdpulver E.C.	28	26	–	38 Baryt- u. Kalisalpeter	2 Campher	4 Holzcellulose	1,5	0,5
Französisches „ J.	–	79	–	–	–	14 Ammon-, 3 Kaliumbichromat	1,5	2,5
Jagdpulver Imperial Schultze	40	–	40	10 Barytsalpeter	–	8 Vaseline	1,5	0,5
Französisches Gewehrpulver B. AM 8	26	65	–	–	8 Amylalkohol	–	1	–
Deutsches S-Pulver	24	72,5	–	–	0,5 Campher od. Centralit, 0,5 Diphenylamin	0,7 Natriumoxalat	1,3	0,5
Französisches Gewehrpulver BN	30	40	–	18 Barytsalpeter, 8 Kalisalpeter	–	2 Soda	1	1
Amerikanisches Geschützpulver	95	–	–	–	1 Diphenylamin	–	1,5	2,5
Deutsches Röhrenpulver	21	70	–	–	5 Centralit od. Akardit	2 Kaliumbitartrat	1,3	0,7
Manöverpulver Plastomenit	–	70	–	23 Barytsalpeter, 5 Trinitrotoluol	–	2 Kaliumchromat	–	–
b) Nitroglycerinpulver.								
Englischer Ballistit für Jagdzwecke	62	–	38	–	–	–	–	–
Cordit MD für Gewehre	–	64	30,2	–	5 Vaseline	–	0,8	
„ Mark I „ „	–	37	57,5	–	5 „	–	0,5	
Würfelpulver	–	60	39	–	1 Akardit	–	–	–
Röhrenpulver	62,5		30	–	7 Centralit	–	0,5	–
MAXIM-Geschützpulver	–	84	11	–	2 Harnstoff	–	1,5	1,5
Englisches Manöverpulver	–	67	32	–	–	–	1,0	

Die bedeutsamsten Fortschritte auf dem Gebiet der Fertigung rauchloser Pulver sind keineswegs durch Auffindung kräftigerer Explosivstoffe oder neuer Mischungsverhältnisse erzielt worden; sie bestehen vielmehr in der Ausarbeitung von Verbesserungen wirtschaftlicher Natur, wozu auch jede Verminderung der Fabrikationsgefahr zu rechnen ist. So ist das früher allgemein übliche gefährliche Trocknen der feuchten Nitrocellulose zum Zweck ihrer Verarbeitung zu gelatiniertem Pulver, wo es nur angängig war, zugunsten des unbedenklichen Verfahrens der Verdrängung des Wassers aus der Nitrocellulose mit Hilfe von Spiritus aufgegeben worden. Bei Durchführung dieses Verfahrens bedient man sich entweder der Zentrifugen in der Weise, daß man diese mit der wasserfeuchten Nitrocellulose auskleidet und dann Alkohol einspritzt (Mémoria des Poudres et Salpêtres **6**, 176 [1893]; **8**, 52 [1895/96]), oder besonderer Preßvorrichtungen, Verdränger genannt (Abb. 373). Die feuchte Nitrocellulose kommt in einen Preßzylinder, in welchen man mittels Druckluft Alkohol einführt, welcher das Wasser der Nitrocellulose vor sich hertreibt. Sobald am Ausfluß des Verdrängers Spiritus hervortritt, wird die Druckluft abgestellt und der Druckkolben in Tätigkeit gesetzt, welcher das Nitrocellulosegut bis zu dem gewünschten Gehalt von etwa 30% Alkohol auspreßt (*Kunststoffe* **3**, 421 [1913]).

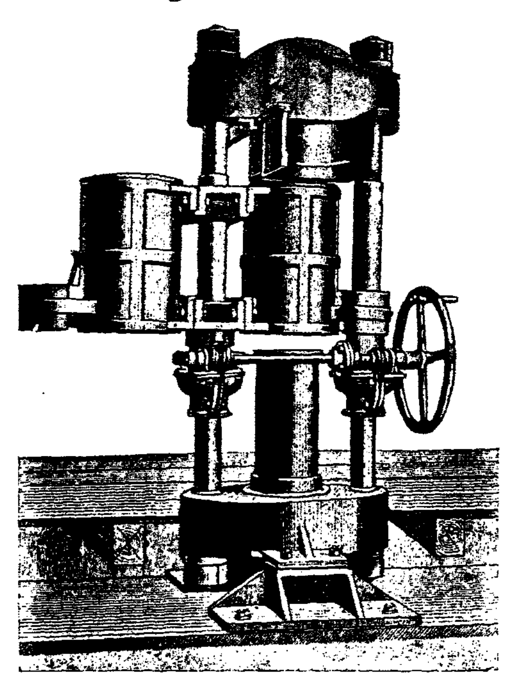


Abb. 373. Verdränger. (Aus Fabrication des Explosifs, Brüssel 1909, S. 69, J. LEBÈGUE & CO.)

Für die weitere Verarbeitung der alkoholfeuchten Nitrocellulose zu einer homogenen plastischen Pulvermasse unter Mitwirkung von Äther oder anderen Löseflüssigkeiten stehen von WERNER & PFLEIDERER, Cannstatt-Stuttgart, herrührende, zweckmäßig konstruierte Knetmaschinen in Gebrauch, deren neueste Anordnung aus Bd. **III**, 135, zu ersehen ist.

Ohne in eine nähere Beschreibung dieser für viele ähnliche Zwecke verwendeten Maschine einzutreten, sei kurz angeführt, daß sie ihrem Wesen nach aus zwei nebeneinander, auf parallelen Wellen angebrachten, schraubenflächenartig gestalteten Flügeln besteht, welche sich derart gegeneinander in halbzylindrischen Trögen drehen, daß das Knetgut fortwährend zwischen diese Knetschrauben gelangt, dann mit diesen sich rechts und links teilt sowie in der Achsenrichtung verschiebt, um wieder zwischen die Seiten geschoben zu werden. Nach Beendigung des Knetens kann der Trog gekippt und von seinem Inhalt entleert werden. Manche Pulverfabriken bevorzugen Knetmaschinen mit Trögen, deren beide Wellen nicht mit Flügeln, sondern mit Zähnen besetzt sind und die behufs Entleerung nicht gekippt, sondern an der Seite geöffnet werden.

Das bei der Formgebung der plastischen Pulvermasse entweichende wertvolle Lösemittel – Äther, Alkohol, Aceton, Essigäther, Amylacetat u. dgl. – geht nur noch in wenigen Fabriken verloren; in der Regel sucht man es größtenteils wiederzugewinnen, indem man an die Formgebungsmaschinen unmittelbar eine Wiedergewinnungsanlage für leicht flüchtige Substanzen anschließt (s. Wiedergewinnung von Dämpfen). Die Verflüchtigung wird durch gelindes Erwärmen unterstützt. Wollte man das Lösemittel schnell aus den noch sehr feuchten Pulverelementen austreiben, dann würden Blasen oder Risse entstehen und die ballistischen Eigenschaften des Pulvers ungünstig beeinflußt werden. Die letzten Anteile Lösemittel werden, soweit dies überhaupt praktisch möglich ist, gelegentlich der meist unvermeidlichen längeren Warmlagerung des noch unfertigen Pulvers in Trockenhäusern oder in Vakuumtrockenschränken bei Temperaturen von 60–90° gewonnen.

Die als explosionssicher bezeichnete Anwendung des Vakuums für das Trocknen von rauchlosem Pulver und anderen Explosivstoffen (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **10**, 38, 53 [1915]) stützt sich auf eine ältere Anschauung, wonach im Vakuum nur eine langsame Verbrennung, keine Detonation eintrete, selbst wenn brisante Sprengstoffe darin zur Entzündung kommen. Versuche mit Knallquecksilber hatten diese Ansicht gestützt und zur Einführung der Vakuumtrockenschränke, namentlich PASSBURGscher Bauart, wesentlich beigetragen. Neuere Erfahrungen haben aber ernste Bedenken gegen die Verwendung derartig massiver Eisenbehälter, welche bei Explosionen gleich einem riesigen Sprenggeschoß auseinanderfliegen, für das Trocknen von rauchlosem Pulver erweckt. Wenn man sie dennoch vielerorts beibehalten hat, so geschah es, weil es nur durch Anwendung von Vakuum möglich zu sein scheint, das Lösemittel schnell genug, ohne Schädigung der Pulvermasse, aus ihr zu entfernen, besonders wenn es sich um dickwandige Röhrenpulver oder Streifenpulver handelt. Um auch die Gefahr abzuwenden, daß der Trockenschrank bei einer Explosion wie eine Bombe wirke, sind nach *D. R. P.* 204 381 Sicherheitsvorrichtungen (Abb. 374) an dem Schrank getroffen, welche im Fall einer Explosion des Inhalts den Gasdruck gegen die feste Umschließung dadurch abschwächen, daß die Türen des Vakuumgefäßes sich infolge des Innendrucks ungehindert öffnen und eine oder mehrere durch Federn angepreßte Wände oder Deckel nachgeben und dadurch die festen Wände von dem Gasdruck entlasten.

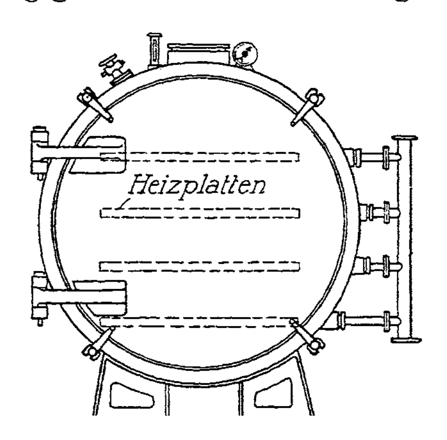


Abb. 374. Trockenschrank nach *D. R. P.* 204381 von E. PASSBURG.

In ihren Eigenschaften stimmen die rauchlosen Pulver insoweit überein, als durch den Umstand gegeben ist, daß sie einen gemeinsamen Hauptbestandteil, die Nitrocellulose, enthalten; im übrigen aber weisen sie stark abweichende Züge auf. Schon das Aussehen, die Größenverhältnisse, Farbe, Geruch, besonders auch die Dichte, können außerordentlich wechseln. Blättchenpulver für Gewehre stellen sich als kleine Vierecke von 1—2 *mm* Seitenlänge und 0,2—0,4 *mm* Dicke dar, von brauner oder auch silbergrauer Farbe, hornartiger Beschaffenheit und mit einer *D* von 1,5—1,6. Der Ballistit, das älteste Nitroglycerinpulver, wird in Würfeln (Würfelpulver) hergestellt, deren silberglänzendes Aussehen von einem leichten Graphitüberzug herrührt. Der Cordit für Gewehre gleicht hellbraunen Schnüren von 1 *mm* Durchmesser und 40—50 *mm* Länge, die so weich sind, daß sie sich mit dem Fingernagel schneiden lassen. Das Pyrokollodiumpulver für Geschütze kommt in Gestalt dünnwandiger durchscheinender Röhren oder kurzer, von mehreren Längskanälen durchbohrter Zylinder zur Anwendung. Die gekörnten Jagdpulver haben zwischen 0,5 und 1 *mm* Korndurchmesser und sind häufig, weil nur oberflächlich gelatiniert, leicht zerreiblich; unter der Lupe betrachtet, lassen sie deutlich die faserige Struktur der Nitrocellulose erkennen.

Die völlig durchgelatinierten Schießpulver verhalten sich, sofern sie nur aus Nitrocellulose bestehen, gegen Wasser unempfindlich und können sogar damit gekocht werden, ohne an Brauchbarkeit dauernd Einbuße zu erleiden. Die nitroglycerinhaltigen Schießpulver dagegen werden vom Wasser verändert, indem an der benetzten Oberfläche das Nitroglycerin allmählich heraustritt. Derartige Veränderungen zeigte besonders in den Tropengegenden der an Nitroglycerin reiche Cordit älteren Typs. An freier Luft entzündet, verbrennen die durchgelatinierten Pulver mit lebhafter Flamme, ohne Explosion; auch Blitzschläge, welche solches Pulver trafen, riefen nur Brände hervor, wohingegen sie Schwarzpulver regelmäßig zur Explosion brachten. Mit Rücksicht auf diese geringere Gefährdung der Umgebung durch

rauchloses Pulver haben die Aufsichtsbehörden für die Herstellung und Lagerung desselben erleichterte Bedingungen zugestanden. Heftige Schläge oder starke Reibung können die Pulvermasse, selbst wenn sie sich in völlig durchgelatiniertem Zustand befindet, zur Explosion bringen. Bei nitroglycerinfreien Pulvern bleibt die Explosion in der Regel auf den betreffenden Teil beschränkt und pflanzt sich nicht fort, so daß auch hierin ein größeres Maß von Sicherheit dieses Pulvers gegenüber dem Schwarzpulver zu erblicken ist.

Die Untersuchung der rauchlosen Pulver erstreckt sich auf die Ermittlung ihres Gehalts an Nitrocellulose (Kollodiumwolle, Schießwolle), Nitroglycerin, Nitrokohlenwasserstoffen, anorganischen Nitraten und organischen Zusatzstoffen sowie Feuchtigkeit und flüchtigen Bestandteilen.

Wenn die Pulverelemente groß sind, muß das zu untersuchende Pulver zunächst auf einem Körnwerk, einer Kaffeemühle oder ähnlichem gemahlen und das Mahlgut gesiebt werden. Extrahiert man 10 *g* der so vorbereiteten Pulverprobe mit wasserfreiem Äther, dem man zweckmäßig einige Volumprozente Chloroform zugesetzt hat, und destilliert die ätherische Lösung im Wasserbade ab, so erfährt man durch Wägung des Rückstandes den Gehalt des Pulvers an Ätherlöslichem, namentlich an Nitroglycerin, Vaseline, Campher, Diphenylamin, Nitrokörpern, die man nach vereinbarten Methoden (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 4, 123 [1909]) ihrerseits voneinander trennen kann. Bei der Extraktion bleibt die Nitrocellulose samt den anorganischen Zusätzen, wie Barytsalpeter, Natriumbicarbonat, zurück, deren Gesamtgewicht durch scharfes Trocknen festgestellt wird. Die Differenz zwischen Gewicht der Pulverprobe und Gesamtgewicht der ätherlöslichen und ätherunlöslichen Bestandteile ergibt den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, worin nicht nur die zur Gelatinierung der Pulvermasse verwendeten Flüssigkeiten, Aceton, Alkohol, Amylacetat, sondern auch Wasserfeuchtigkeit inbegriffen sind. In der Regel ist es notwendig, die Natur der verwendeten Nitrocellulose wenigstens annähernd festzustellen, und dies geschieht durch Bestimmung ihres Stickstoffgehalts sowie ihrer Löslichkeit in Ätheralkohol (Näheres hierüber s. unter Nitrocellulose). Zuweilen kann es erwünscht sein, den Stickstoffgehalt des Pulvers selbst zu ermitteln. Man bringt dann (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 4, 350 [1909]) das fein zerkleinerte Pulver in Mischung mit Kupferoxyd in einer von Luftstickstoff befreiten kleinen Stahlbombe zur Explosion und unterwirft die Explosionsprodukte der DUMASschen Stickstoffbestimmungsmethode (vgl. auch *Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 5, 61 [1910]).

Für die Prüfung auf Explosionswärme dienen wenige Gramm Pulver, die man mit Hilfe eines elektrisch glühenden Drahtes in der evakuierten calorimetrischen Bombe zur raschen Verbrennung bringt. Hierbei können die entstandenen Explosionsgase einschließlich des gebildeten Wassers aufgefangen und daraus das spezifische Gasvolum errechnet werden.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Ermittlung der chemischen Stabilität nicht nur des frisch gefertigten Pulvers, sondern auch älterer Bestände (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 2, 441, 465 [1907]; **14**, 313 [1919]). Seitdem man rauchloses Pulver in großen Mengen herstellt, ist es eine Hauptsorge der Fabrikanten und Abnehmer, nach Mitteln zu forschen, die einige Sicherheit bezüglich der Frage gewähren, ob das gefertigte Pulver haltbar sein werde oder nicht. Die Erfahrung lehrt, daß ungeachtet sorgfältiger Auswahl der Rohstoffe, namentlich der Nitrocellulose, und gewissenhafter Herstellung manche rauchlosen Pulver aus noch nicht klar erkannten Gründen in verhältnismäßig kurzer Zeit Zersetzung erlitten haben.

Daß die chemische Beständigkeit des gelatinierten Pulvers zuweilen viel geringer ist als die seiner Komponenten, z. B. der Nitrocellulose, aus welcher es gefertigt wurde, erscheint vielleicht auffällig, indem es sich bei der Überführung von loser Nitrocellulose in die gelatinierte Form ja doch im wesentlichen um einen Vorgang handelt, welcher die chemische Beschaffenheit der Nitrocellulose unberührt läßt. Vergegenwärtigt man sich aber die Umstände, unter welchen die Gelatinierung und Umwandlung loser Nitrocellulose zu fertigem Pulver vor sich geht und auf welchem Wege das flüchtige Lösemittel, nachdem es seinen Zweck erfüllt hat, wieder beseitigt wird; erwägt man ferner, daß die üblichen Lösemittel für Nitrocellulose, wie Äther, Alkohol, Aceton, unter dem Einfluß von Luft, Licht und Feuchtigkeit leicht veränderliche Substanzen sind, so leuchtet ein, daß nicht die Güte der Nitrocellulose allein, sondern ebensosehr die ganze Behandlung, welche der Nitrocellulose bis zum fertigen Pulver zuteil wird, für die Frage der Haltbarkeit des letzteren von entscheidender Bedeutung sein kann.

Die langsame Zersetzung der rauchlosen Pulver verläuft, wie man auf Grund eines sehr reichen Beobachtungsmaterials (Mémorial des Poudres et Salpêtres **15**, 1, 39, 61, 71, 89 [1909/10]) weiß, stets unter Bildung sauer reagierender Produkte, von denen die nitrosen Gase am auffälligsten sind. Es unterliegt keinem Zweifel,

daß diese sauren Produkte der Zersetzung den Charakter von Reaktionsbeschleunigern besitzen und daher den Zerfall der Nitrocellulose oder des Nitroglycerins befördern. Abb. 375, I zeigt einen Schnitt durch die Masse eines 5 Tage lang auf 75° erhitzten, in deutlicher Zersetzung unter Entwicklung nitroser Dämpfe befindlichen Nitroglycerinpulvers. Man erkennt mehrere Zersetzungsherde, darunter einen mit nach Art eines Tropfens scharf abgegrenzter Zone. Abb. 375, II zeigt denselben Schnitt nach 24stündiger Lagerung bei Zimmertemperatur. Die Zersetzungsherde sind deutlich größer geworden und haben sich inzwischen weiter entwickelt. Was die Ursache der Zonenbildung in unmittelbarer Nähe der Zersetzungsherde anlangt, die den Anblick eines Flüssigkeitstropfens gewährt, so handelt es sich tatsächlich um eine Verflüssigung der Pulvermasse durch den Zersetzungsprozeß. Man beobachtet solche Ansammlungen zähflüssiger Materie am leichtesten bei Röhrenpulvern, deren Kanal sie erfüllen und verstopfen.

Um gegen unerwartete Zersetzungen gesichert zu sein oder sie möglichst unschädlich zu machen, verarbeitet man die Pulvermasse mit einem geringen Zusatz von Substanzen, welche die Eigenschaft besitzen, den Zersetzungsvorgang aufzuhalten,

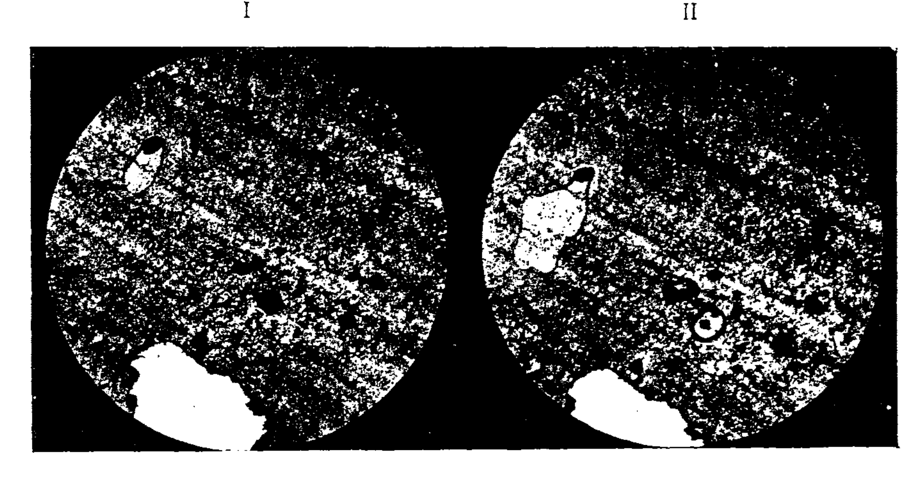


Abb. 375. In Zersetzung begriffenes Nitroglycerinpulver.

sei es durch chemische Bindung der sauren Spaltungsprodukte, sei es durch retardierenden Einfluß auf vorhandene Reaktionsbeschleuniger. Solche Stabilisatoren sind in großer Anzahl empfohlen und teilweise auch angewendet worden, wie z. B. Campher, ferner Diphenylamin, *D. R. P.* 51471, substituierte Harnstoffe, *D. R. P.* 194874, Urethan, *D. R. P.* 301670, Vaseline für sich allein sowie mit Zusatz von Natriumbicarbonat, *D. R. P.* 175399. Die französischen B-Pulver enthielten als Stabilisator bis vor kurzem Amylalkohol (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 5, 345, 369, 389 [1910]) in Mengen von 2—8% der Pulvermasse, also einen verhältnismäßig leicht flüchtigen Körper, während die vorgenannten Stabilisatoren bei den in Frage kommenden Temperaturen viel weniger flüchtig sind. Auch wegen seiner Oxydationsfähigkeit zu Säuren erscheint Amylalkohol als Zusatz zu Pulver wenig geeignet. Indessen kann man über die Frage, ob eine chemische Substanz, welche der Pulvermasse zum Zweck der Erhöhung ihrer chemischen Beständigkeit hinzugeführt wird, unter allen Umständen nützlich und nicht zuweilen auch im entgegengesetzten Sinn wirke, allein durch eingehende Lagerversuche, nicht aber durch noch so sinnreiche Stabilitätsmethoden Aufschluß gewinnen.

Die z. Z. üblichen Verfahren zur Prüfung auf Stabilität gleichen sich darin, daß sie die zu untersuchende Pulverprobe auf eine beträchtlich über der normalen liegende höhere Temperatur erhitzen, um den Zersetzungsvorgang zu beschleunigen.

Teils verfährt man derart, daß man die Zeitdauer bis zum Eintreten gewisser Erscheinungen beobachtet, welche die entbundenen nitrosen Dämpfe entweder auf einem Reaktionspapier hervorrufen oder dem bloßen Auge darbieten, teils ermittelt man quantitativ die Menge dieser Gase oder auch den Gewichtsverlust, welchen das Pulver während einer bestimmten Erhitzungsdauer erfahren hat.

In der ältesten solcher Prüfungsmethoden, der in England immer noch maßgebenden ABELschen Testprobe (*Philos. Trans. Roy. Soc. London* **156**, 269 [1866]), welche auf dem Prinzip des Nachweises der ersten Spuren freiwerdender Stickstoffsauerstoffverbindungen beruht, gilt die Zeit, welche zwischen dem Einsetzen der Pulverprobe in das auf 80° erhitzte Wasserbad und dem ersten Auftreten einer deutlichen Blaufärbung auf dem mit Jodzinkstärke getränkten Reagenspapier verfließt, als Maß für die Beurteilung der Haltbarkeit des Pulvers. Man kann diese Art der Prüfung einwandfreier gestalten, wenn man das zu untersuchende Pulver in zerkleinertem Zustande zugleich mit einem Stück blauen Lackmuspapiers auf 2 kleine Flaschen mit eingeschliffenem Stöpsel verteilt. Die eine Flasche enthält trockene Luft, die andere solche, welche mit Wasserdampf gesättigt ist. Man verwahrt beide Flaschen 6 Wochen lang bei 35° und nimmt mit dem Pulver sowohl bei Beginn als auch zu Ende dieser Zeit die vorgenannte Testprüfung vor. Wenn die nach der 6wöchigen Aufbewahrungsfrist gewonnenen Resultate nicht ungünstiger ausfallen als zu Anfang, betrachtet man das Pulver als hinreichend stabil.

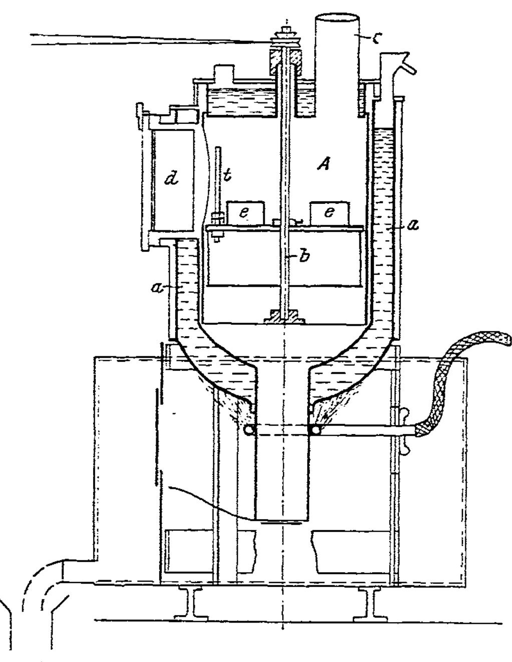


Abb. 376. Apparat zur Stabilitätsprüfung von Nitroglycerinpulver.

In Frankreich wird die chemische Beständigkeit eines Kriegspulvers nach dem Ausfall der VIEILLE-Probe beurteilt. 10 *g* des zerkleinerten Pulvers werden zusammen mit einem Streifen blauen Lackmuspapiers in ein verschlossenes Stöpselglas gebracht und in einem Thermostaten auf 110° erhitzt. Sobald die Farbe des Papiers in ein deutliches Rot umschlägt, wird die Zeitdauer der Erhitzung vermerkt und das Glas aus dem Wärmschrank herausgenommen. Am nächsten Tage wird der Versuch mit dem schon einmal erhitzten Pulver unter Verwendung eines frischen Glases und neuen blauen Lackmuspapiers wiederholt; auch die folgenden Tage verfährt man in gleicher Weise, immer mit derselben Pulverprobe, bis schließlich die Rötung des Lackmuspapiers in weniger als einer Stunde erreicht wird. Man addiert nun die an den verschiedenen Tagen erzielten Erhitzungszeiten; die Gesamtzeit darf ein gewisses Maximum nicht überschreiten. Die Brauchbarkeit dieser Methode erscheint in keinem günstigen Licht, wenn man sie von dem Gesichtspunkt aus betrachtet, daß die französischen B-Pulver, welche infolge Selbstzersetzung wiederholt Anlaß zu Schiffskatastrophen gegeben haben, hiernach geprüft und für lagerbeständig befunden worden sind.

Für Schießpulver des Nitroglycerintyps ist vorstehende Art der Prüfung überhaupt nicht anwendbar. Hat man solche Pulver auf Stabilität zu untersuchen, dann erhitzt man sie (Abb. 376) in einem offenen Wägegläschen *e* in einem drehbaren Thermostat auf 110° während 72 h, wobei flüchtige Substanzen, wie Lösemittel, Feuchtigkeit und im vorliegenden Fall auch Nitroglycerin größtenteils durch den Schornstein *c* entweichen. Das verbleibende, schon etwas veränderte Pulver wird genau gewogen und am nächsten Tage 8 h in derselben Weise auf 110° erhitzt und wieder gewogen. Man wiederholt dieses tägliche 8stündige Erhitzen und Wägen 5–6 mal. Das Mittel der täglichen Gewichtsverluste darf nicht größer sein, als es für ein Vergleichspulver derselben Art in derselben Weise gewonnen wurde; andernfalls gilt das geprüfte Pulver für weniger stabil als das Vergleichspulver.

Eine quantitative Methode ist auch die Prüfung nach BERGMANN-JUNK (*Ztschr. angew. Chem.* **17**, 982 [1904]). Das fein gemahlene, gut getrocknete Pulver wird in einer Glasröhre mit wassergefülltem Becheraufsatz 3 h auf 130–132° erhitzt, die hierbei abgespaltene Menge Stickoxyd zu Salpetersäure oxydiert und gemessen. Das geprüfte Pulver darf sich nicht ungünstiger verhalten als ein mitgeprüftes, bekanntes Vergleichspulver. Diese Art der Prüfung kann man verschärfen, indem man das zu untersuchende Pulver zuvor einer längeren Erhitzung auf 100° unterzieht, wodurch Zersetzungen eingeleitet werden und anfänglich geringe Stabilitätsunterschiede deutlicher hervortreten. Als Erhitzungsperiode wählt man je 10 h und setzt die Erhitzung bis zu 120 h fort. Auch durch Prüfung des Pulvers, einmal im lufttrockenen Zustande, das andere Mal unter Zusatz einer geringen Menge Wasser (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **13**, 425, 448 [1918]; **14**, 61 [1919]), bringt man Stabilitätsunterschiede zum Vorschein, die sonst nicht mit gleicher Sicherheit erkannt werden könnten. Während sehr stabile Pulver durch den Wasserzusatz nur wenig hinsichtlich ihrer bei 130–132° abgespaltenen Menge Stickoxyd beeinflußt werden, ergeben weniger stabile Pulver erheblich mehr Stickoxyd im feuchten Zustande als im lufttrockenen.

Die Methode von OBERMÜLLER (*Ztschr. angew. Chem.* 18, 751 [1905]) macht von der bekannten Tatsache Gebrauch, daß die Zersetzung einer gut gereinigten Nitrocellulose bei höherer Temperatur regelmäßig verläuft. Sie besteht darin, daß man das zerkleinerte Pulver in einem evakuierten Rohr auf 140° erhitzt und den infolge Entbindung gasförmiger Zersetzungsprodukte auftretenden Druck im Rohr in Zwischenräumen von $^1/_4$h mißt. Zu Beginn der Ablesungen zeigt ein lösemittelreiches Pulver naturgemäß einen schnelleren Druckzuwachs als ein lösemittelarmes Pulver; im weiteren Verlauf der Untersuchung verschwindet aber diese Störung, und es liefert dann die Größe des Druckzuwachses ein Maß für die Zersetzungsgeschwindigkeit des Pulvers. Ein Pulver gilt für umso stabiler, je kleiner der Druckzuwachs in der Zeiteinheit ist.

Als allein zuverlässige Art der Prüfung eines rauchlosen Pulvers auf chemische Beständigkeit hat man die mehrjährige Warmlagerung bei Temperaturen von etwa 50° erkannt. Indessen beansprucht diese Prüfungsmethode so viel Zeit, daß man es häufig vorzieht, eine höhere Lagertemperatur, etwa 60–100° zu wählen, in der Erwartung, daß die bei verschiedenen Temperaturen mit einem und demselben Pulver gewonnenen Resultate parallel laufen und demnach eindeutig seien (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 14, 297, 315, 331, 346, 377, 395 [1919]). Unter dieser Voraussetzung hat man berechnet, daß ein Pulver, welches bei 110° in einer Stunde eine bestimmte Menge ($^1/_{10}$ cm^3 Gas auf 1 *g* Pulver) nitrose Gase abspaltet, dies bei 75° in einem Tag, bei 40° in einem Monat und bei 15–20° in einem Jahr tun werde. Wenn solche Aufstellungen sich in der Praxis nicht bewahrheiten, so kann man die Ursache der Abweichung darin finden, daß Reaktionsbeschleuniger, die wohl in jedem Pulver vorhanden sind, die chemische Umwandlung in unvorhersehbarem Grade zu beschleunigen vermögen.

Rauchloses Pulver, welches den Stabilitätsanforderungen nicht genügt, kann zuweilen durch Umarbeiten mit Löseflüssigkeiten oder Imprägnieren wieder brauchbar gemacht werden. Sollte es aber schon in deutlicher Zersetzung begriffen sein, dann empfiehlt es sich, es zu vernichten. Man streut es in einer langen dünnen Linie aus und entzündet es an dem einen Ende mittels Zündschnur oder Streichholz. Als nach Beendigung des Weltkrieges ungeheure Bestände an rauchlosem Pulver übrig blieben, dessen weitere Lagerung bedenklich schien, half man sich durch Verwertung desselben im fein gemahlenen Zustande zur Herstellung von Sprengpatronen oder, nach Zerlegung in seine Bestandteile, für die Bereitung von Lacken, Celluloid, Kunstleder.

Kapitel 4. *Initialsprengstoffe.*

Während Schwarzpulver sowie manche schwarzpulverähnliche Sprengstoffmischungen und auch die rauchlosen Pulver durch einen kräftigen Feuerstrahl zu regelrechter Wirksamkeit gebracht werden, ist dies bei Explosivstoffen von der Art des Nitroglycerins, der Nitrocellulose, des Trinitrotoluols nur ausnahmsweise der Fall. Solche Sprengmittel bedürfen eines Detonationserregers, wofür die Initialsprengstoffe, namentlich Knallquecksilber und Bleiazid, in Anwendung stehen.

Die als ***Knallquecksilber*** bezeichnete sprengkräftige Substanz ist das Quecksilbersalz der Knallsäure, $Hg(CNO)_2$, welche auch mit anderen Metallen, Silber, Natrium u. s. w., salzartige Verbindungen, die Fulminate, eingeht, die alle durch große Empfindlichkeit gegen Funken, Flamme, Stoß und Reibung ausgezeichnet sind.

Der chemische Mechanismus der Knallquecksilberbildung aus Äthylalkohol, Salpetersäure und Quecksilber ist sehr verwickelt und noch nicht in allen Einzelheiten durchschaut. Man nimmt an, daß der Äthylalkohol zunächst zu Acetaldehyd oxydiert werde, was sich mit der Tatsache deckt, daß der Acetaldehyd, welcher regelmäßiges Nebenprodukt der Knallsäurebildung ist, noch glatter als Äthylalkohol in Fulminat übergeführt werden kann. Der Acetaldehyd erfährt alsdann durch vorhandene oder neu gebildete Salpetrigsäure eine Nitrosierung zu Isonitrosoacetaldehyd,

$$CH_3 \cdot CHO + HNO_2 \rightarrow CH(N \cdot OH) \cdot CHO,$$

der seinerseits durch Oxydation leicht in Isonitrosoessigsäure übergeht. Die Isonitrosoessigsäure wird von der starken Salpetersäure unter Zerfall der Carboxylgruppe nitriert:

$$CH(N \cdot OH) \cdot COOH + HNO_3 \rightarrow C(NO_2)(N \cdot OH) \cdot H + CO_2 + H_2O$$

und zugleich Salpetrigsäure abgespalten:

$$C(NO_2)(N \cdot OH) \cdot H \rightarrow C(N \cdot OH) + HNO_2.$$

Daß die Salpetrigsäure das treibende Agens bei der Fulminatsynthese bildet, ist von L. WÖHLER (*B.* 38, 1345, 1351 [1905]) ermittelt worden; deswegen eignet sich ausgekochte Salpetersäure nicht zur Bereitung von Knallquecksilber. Da fortwährend neue Salpetrigsäure im Verlauf der Reaktion aus der im Überschuß vorhandenen Salpetersäure gebildet wird, so genügen geringe Mengen davon zur Einleitung der gewünschten Umsetzung. Als weitere Bedingung für die Entstehung der Knallsäure durch Salpetersäure ist das Vorhandensein der CH_3-Gruppe in Verbindung mit einer zweiten

Kohlenstoffgruppe erkannt worden. Methylalkohol, $CH_3 \cdot OH$, gibt kein Fulminat, aber auch Propylalkohol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$, nur wenig, dagegen gibt er reichlich Dimethylacetal, Diäthylacetal, Paraldehyd.

Die technische Herstellung des Knallquecksilbers (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **6**, 4, 28, 44 [1911]; 7, 109, 156, 180, 198, 221 [1912]; *D. R. P.* 413725) ist bei sachgemäßer Führung eine durchaus gefahrlose Operation. Sie erfolgt in der Weise, daß man in einem Glasgefäß 1 Tl. Quecksilber (500 *g* und mehr) in 13 Tl. Salpetersäure von *D* 1,36 auflöst und diese Lösung in einen geräumigen Glasballon gibt, welcher 8 Tl. Spiritus von 96⁰ *Tr.* enthält. Der Spiritus darf, falls er mit Tieröl denaturiert ist, nur wenig über $^1/_{10}$‰ davon enthalten, da andernfalls klebrige, harzartige Nebenprodukte entstehen, welche die weitere Verwendung des Knallquecksilbers erschweren. Unmittelbar nach der Beschickung werden die Glasballons mittels Kautschukstopfen an eine Kondensationsleitung angeschlossen. Die Reaktion beginnt, ohne Zufuhr äußerer Wärme, schon nach wenigen Minuten; sie macht sich anfänglich nur durch eine schwache Gasentwicklung bemerkbar. Bald darauf gerät die Flüssigkeit ins Sieden; unter starkem Schäumen entweichen zuerst Acetaldehyd und Äthylnitrit, und auf diese farblosen Gase folgen rote Dämpfe von Stickoxyden. Die Umsetzung dauert, je nach der Größe des Postens, $^1/_4 - ^1/_2{}^h$; nach Ablauf dieser Zeit hat sich das Knallquecksilber in kleinen, grau gefärbten Krystallen abgesetzt. Manche Fabriken legen Wert darauf, ein rein weißes Knallquecksilber zu erzielen, und bewerkstelligen dies, indem sie die Salpetersäure mit 1‰ *konz.* Salzsäure und metallischem Kupfer versetzen. Der Inhalt der Glasballons wird nunmehr auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen, bis Lackmus keine Rötung mehr zeigt. Den feuchten Knallsatz bewahrt man entweder als solchen bis zur Verwendung unter Wasser auf, oder befreit ihn von dem anhaftenden Wasser, sei es durch Trocknen an freier Luft, sei es in einem mäßig erwärmten, zuweilen auch evakuierten Raum (Abb. 374). In gut geleiteten Betrieben rechnet man mit einer Ausbeute von 126–128 Tl. Knallquecksilber auf 100 Tl. Quecksilber.

Der Umstand, daß die chemische Seite des Prozesses der Überführung von Alkohol in Knallsäure, trotz aller neueren Erkenntnis, noch tief in der Empirie steckt, bringt es mit sich, daß diese Reaktion nicht nur einen außerordentlich großen Überschuß an Alkohol und Salpetersäure, sondern auch strenge Innehaltung bestimmter Reaktionsbedingungen verlangt. Die einmal erprobten Vorschriften, mögen sie auch noch so sehr untereinander abweichen, werden in der Praxis genau befolgt, da man häufig die Erfahrung gemacht hat, daß geringfügige, aber einseitige Abweichungen zu einem teilweisen oder vollständigen Versagen der Bildung von Knallquecksilber führen können. Unter Außerachtlassung der äußersten Grenzzahlen kann man sagen, daß auf je 1 *kg* Quecksilber 9–12 *kg* Salpetersäure von *D* 1,36–1,40 und 8–12 *kg* Spiritus von 91–96% Alkoholgehalt vorhanden sein müssen. Hat die Salpetersäure eine geringere als die angegebene Konzentration, dann geht die Umsetzung zu langsam vor sich, und es bleibt metallisches Quecksilber dem Knallquecksilber beigemengt. Verläuft andererseits die Reaktion zu stürmisch, etwa infolge zu großer Stärke der Salpetersäure oder durch Anwendung zu hoher Temperatur, dann treten in Wasser schwer lösliche Nebenprodukte, namentlich Quecksilberoxalat, auf, deren Entfernung aus dem Knallquecksilber mit fast unüberwindlichen praktischen Schwierigkeiten verbunden ist.

Die Mutterlauge, aus der sich das Knallquecksilber abgeschieden hat, stellt eine mehr oder weniger stark nach Äthylnitrat riechende saure Flüssigkeit von 15–20% HNO_3-Gehalt dar, welche geringe Mengen Knallquecksilber neben anderen Quecksilberverbindungen, teils gelöst, teils in feiner Verteilung, enthält. Zusammen mit dem Waschwasser wird sie in große Tontöpfe abgelassen, wo man sie mit Soda neutralisiert; sie läuft dann weiter in geräumige Tanks, in denen sie mit heißem Wasserdampf so lange behandelt wird, bis alle explosiblen Quecksilberverbindungen zerstört sind. Aus dem sich absetzenden Rückstande werden zuweilen erhebliche Mengen metallisches Quecksilber wiedergewonnen.

In der Kondensationsvorrichtung, welche die aus den Glasballons entweichenden Dämpfe verdichtet, sammelt sich eine Mischung von sehr wasserhaltigem Spiritus, Salpetersäure, Aldehyd, Äthylnitrat, Äthylnitrit, Essigäther und außerdem etwas metallisches Quecksilber an. Mehr als $^1/_3$ des angewendeten Alkohols wird hier niedergeschlagen und kann, nach Abstumpfen der Säuren, durch fraktionierte Destillation wiedergewonnen werden.

Unter den bemerkenswerten Eigenschaften des Knallquecksilbers ist diejenige, womit es an die Spitze aller Explosivstoffe tritt, seine außergewöhnlich hohe *D* (4,48), hervorzuheben. Es hat einen süßlichen Geschmack und ist, wie fast alle Quecksilbersalze, sehr giftig. Von heißem Wasser, *konz.* Salpetersäure, Cyankalium

wird es gelöst und kann daraus durch Wiederausfällung in gereinigtem Zustande gewonnen werden (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **5**, 41, 67 [1910]; **17** 122, 131 [1922]; **18**, 27, 52 [1923]). Kochendes Wasser zerlegt Knallquecksilber völlig; ebenso wirken heiße Säuren und Laugen. Unter der Einwirkung einer Flamme sowie von Stoß oder Reibung detoniert es und behält diese Eigenschaft auch bei starkem Abkühlen bis auf die Temperatur der flüssigen Luft bei. Durch sehr starke Kompression wird dagegen seine Verwendbarkeit als Initialsprengstoff beeinträchtigt; solches gepreßtes Knallquecksilber, welches durch den Zündstrahl einer BICKFORD-Schnur nicht mehr detoniert, bezeichnet man als „totgepreßt".

Die analytische Prüfung des Knallquecksilbers (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **6**, 402 [1911]) beschränkt sich in der Regel auf Ermittlung der Verunreinigungen, namentlich von etwa vorhandenem metallischen Quecksilber, sowie von Oxalsäure. Zur Bestimmung des freien Quecksilbers wird 1 *g* Knallquecksilber in 30 cm^3 25%igem Ammoniak gelöst; man filtriert und wäscht das Filter mit derselben Menge *konz.* Ammoniaks nach. Für die Bestimmung der Oxalsäure wird das Quecksilber aus der ammoniakalischen Lösung des Knallquecksilbers mit Schwefelammonium ausgefällt, abfiltriert und das Filtrat mit Chlorcalcium versetzt.

Lange Zeit hindurch war Knallquecksilber der einzige brauchbare Initialsprengstoff. Seit der Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure sind aber wiederholt Versuche zur Verwendung der Azide, namentlich des Silber- und Quecksilberazids, für den gleichen Zweck unternommen worden, die schließlich zum Ziel geführt haben, indem das nach *D. R. P.* 224 669 gewinnbare ***Bleiazid*** sich als ein ausgezeichneter, dem Knallquecksilber mindestens gleichwertiger, in mancher Hinsicht überlegener Initialsprengstoff erwiesen hat.

Ein zur Herstellung von Initialzündungen brauchbares Bleiazid gewinnt man durch doppelte Umsetzung von Natriumazid mit einem löslichen Bleisalz (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **11**, 35 [1916]; **21**, 151 [1926]):

$$2\,NaN_3 + Pb(NO_3)_2 = Pb(N_3)_2 + 2\,NaNO_3.$$

Da große Krystalle von Bleiazid überaus stoßempfindlich sind, vermeidet man es, sie aus gesättigter heißer Lösung auskrystallisieren zu lassen. Aus einer *konz.* Lösung sich ausscheidendes, sehr langsam erkaltendes Bleiazid detonierte ohne erkennbare Veranlassung (L. WÖHLER, *Ztschr. angew. Chem.* **24**, 2089 [1911]).

Bleiazid wird als weißes krystallinisches Pulver gewonnen, welches sich am Licht oberflächlich mit einer dunkelgrauen, aus fein verteiltem metallischen Blei bestehenden Schicht überzieht. Gegen Feuchtigkeit ist es wesentlich widerstandsfähiger als Knallquecksilber und detoniert auch glatt mit einem Zusatz von Wasser, bei dem Knallquecksilber völlig versagt. In bezug auf Stoß und Schlag ist das zur Füllung von Sprengkapseln dienende Bleiazid weniger empfindlich als Knallquecksilber; dennoch übertrifft es dieses an Initialwirkung um ein bedeutendes, da von Bleiazid schon 0,05 *g* genügen, um Trinitrotoluol zur Detonation zu bringen, wofür von Knallquecksilber das 6—10fache benötigt wird. Es ist auch weit wärmebeständiger als Knallquecksilber und kann erheblich stärker gepreßt werden, ohne seine Detonationsfähigkeit bei Zündschnurzündung einzubüßen. Noch vorteilhafter wurde die Anwendung dieses Initialsprengstoffes, nachdem man in dem ebenfalls nicht hygroskopischen Bleitrinitroresorcinat einen sehr flammenempfindlichen Zündstoff gefunden hatte, der sich mit Bleiazid mischen läßt und dessen schwierige Entzündlichkeit verbessert.

Ihre Hauptanwendung finden Knallquecksilber und Bleiazid in der Zündtechnik. Das Knallquecksilber ist Bestandteil von Zündhütchen (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **4**, 124, 146 [1909]) für Schußwaffen sowie von Sprengkapseln zum Detonieren von Sprengmitteln aller Art; als selbständiges Treibmittel spielt es dagegen nur eine untergeordnete Rolle in Flobertmunition. Bleiazid dient wegen seiner außerordentlich brisanten Wirkung nicht für sich allein, sondern nur in Kombination auf einer Unterladung aus Trinitrotoluol oder Tetranitromethylanilin als Zündsatz in Sprengkapseln. Beide Initialsprengstoffe eignen sich nach

Abschwächung ihrer Brisanz durch Vermischen mit Paraffin oder anderen weichen Stoffen auch zur Füllung von Detonationszündschnüren.

Die Füllung der Sprengkapseln besteht nur selten aus reinem, gekörntem Knallquecksilber; billiger und auch kräftiger sind Mischungen von Knallquecksilber mit Kaliumchlorat in einem solchen Verhältnis, daß in den Explosionsgasen kein Kohlenoxyd auftritt. Eine weitere Verstärkung der initiierenden Wirkung erzielt man durch Ersatz eines Teiles des Knallsatzes durch Trinitrotoluol (*E. P.* 20133 [1900]; 21065 [1900]) (Trotylkapseln) oder Tetranitromethylanilin (*D.R.P.* 166804) (Tetrylkapseln), wobei indessen nicht unerwähnt bleibe, daß die Wirkung einer Sprengkapsel nicht allein von der Art der Füllung, sondern auch von den Bedingungen abhängt, unter denen jene in die Kapsel gebracht wurde, insbesondere vom Preßdruck. Beim Einpressen des Sprengsatzes in die Kapseln werden pneumatische Druckverteiler verwendet, welche Ladedruckunterschiede ausgleichen, so daß immer die gleiche kubische Dichte erreicht wird. Bei den Briskakapseln wird ein Druck von 200 *kg* je Quadratzentimeter für das Tetryl, und für das Azidresorcinatgemisch ein solcher von 400–500 *kg* je Quadratzentimeter verwendet.

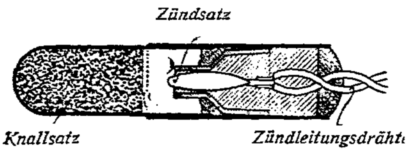


Abb. 377. Elektrischer Zünder für Sprengkapseln.

Die Sprengkapseln sind zur Einleitung einer ordnungsmäßigen Detonation bei fast allen Sprengstoffen notwendig (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **2**, 462 [1907]; **21**, 53 [1926]). Für Gelatinedynamite genügen meist Kapseln mit 0,5 *g* Knallsatz; für Sprenggelatine und Carbonate braucht man Kapseln Nr. 5 oder 6 mit 0,8 bzw. 1,0 *g* Knallsatz, für Chloratsprengstoffe Nr. 6–8; für Ammonsalpetersprengstoffe sind die Kapseln Nr. 8–10 mit 2,0–3,0 g Knallsatz erforderlich. Zweckmäßigerweise verbindet man die Sprengkapsel mit einer elektrisch auszulösenden Glüh- oder Funkenzündung (Abb. 377).

Tabelle 14 zeigt die Zusammensetzung von Zündhütchen und Sprengkapseln in den gangbarsten Stärken, Füllungen und Mischungsverhältnissen der Bestandteile.

Tabelle 14. Zusammensetzung von Zündhütchen und Sprengkapseln.

Bezeichnung	Gewicht der Füllung *g*	Zusammensetzung in %					Bemerkungen
		Knallquecksilber	Kaliumchlorat	Schwefelantimon	Nitrokörper	Andere Zusätze	
A. Zündhütchen für Schußwaffen.							
I	0,025 bis 0,040	84,5	10,9	–	–	4 Glaspulver, 0,6 Gummi	
II		31,5	40	23,9	–	"	
III		19,4	34	42	–	"	
IV „Frei von Knallquecksilber"		–	47,2	30,8	–	22 Schwefel	
V „Rostfrei"		50	–	25	–	25 Bariumsuperoxyd	
B. Sprengkapseln.							
I Nr. 8	2,0	100	–	–	–	–	
II Nr. 8	2,0	76,8	23,2	–	–	–	
III	1,2	23,6	–	–	76,4 Pikrinsäure	–	
IV	0,8	26	9	–	65 Pikrinsäure	–	
V „Trotylkapsel" Nr. 8	1,4	0,4 *g*		–	1,0 *g* Trotyl	–	schichtweise Anordnung der Bestandteile
VI „Tetrylkapsel" Nr. 8	1,25	0,4 *g*		–	0,85 g Tetryl	–	
Briskakapsel	1,25	–	–	–	0,85 *g* Tetryl	0,15 *g* Bleiazid, 0,25 *g* Resorcinat	

Kapitel 5. *Nitroglycerin.*

Als wichtigster Bestandteil zahlreicher Sprengmittel ist das Nitroglycerin die Grundlage unserer heutigen Sprengtechnik; es ist zugleich die Basis, auf der Kulturtaten ersten Ranges, nicht zuletzt die NOBEL-Stiftung, erstehen konnten. Seiner chemischen Natur nach ist das Nitroglycerin, $C_3H_5(O \cdot NO_2)_3$, auch Sprengöl genannt, das Trinitrat des Glycerins, entstanden nach der zusammenfassenden Gleichung:

$$C_3H_5(OH)_3 + 3\ HNO_3 \rightleftarrows C_3H_5(O \cdot NO_2)_3 + 3\ H_2O.$$

In Wahrheit ist der Reaktionsvorgang verwickelter. Berücksichtigt man indessen die Lehre vom chemischen Gleichgewicht, dann lassen sich aus dieser Gleichung fast alle für die Fabrikation maßgebenden Gesichtspunkte herauslesen. Durch Zusatz von Schwefelsäure, welche das Wasser bindet, sowie eines Überschusses an Salpetersäure wird das Gleichgewicht noch weiter nach der Seite der Nitroglycerinbildung verschoben, zumal da Nitroglycerin in der Nitriersäure fast unlöslich ist und sich daher unmittelbar nach der Bildung von dem Reaktionsgemisch trennt. Dagegen bleiben die niederen Nitrate des Glycerins, Mononitroglycerin und Dinitroglycerin, in der Säure gelöst; sie bilden die Zwischenstufen des Reaktionsvorganges vom Glycerin zum Trinitroglycerin und werden umsoweniger hervortreten, je konzentrierter die Nitriersäure bleibt. Von der Konzentration der einzelnen Komponenten, in erster Linie des Wassers, nach erfolgter Einstellung des Gleichgewichtes wird es im wesentlichen abhängen, wie hoch die Ausbeute an Nitroglycerin ausfällt. Es ist bekannt, daß alle diese Schlußfolgerungen schon lange zuvor in der Praxis Bestätigung gefunden haben.

Kurz zusammengefaßt, besteht das Verfahren der Gewinnung von Nitroglycerin darin, daß man möglichst wasserfreies Glycerin in einem dünnen Strahl in ein erkaltetes Gemisch von starker Schwefelsäure und Salpetersäure einfließen läßt und dazu ein Gefäß benutzt, welches eine energische Kühlung und die innige Mischung der Bestandteile gestattet, so daß die Temperatur nicht über eine gewisse Grenze steigt. Das von der Säure geschiedene Nitroglycerin wird gut ausgewaschen, zuletzt mit Hilfe dünner Sodalösung völlig entsäuert und durch Filtrieren über Kochsalz oder anderen wasserentziehenden Substanzen getrocknet.

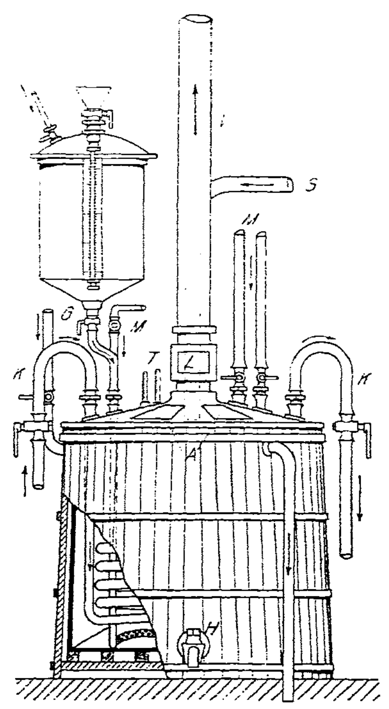


Abb. 378. Apparat zur Nitrierung von Glycerin.

In der Technik bedient man sich für die Nitrierung von Glycerin eines geräumigen, allseitig geschlossenen, von einem Holzmantel umgebenen Bleigefäßes (Abb. 378), das mit äußerer und innerer Kühlung *K*, Durchmischvorrichtung *M*, Einlaufrohren für Glycerin *G* und Säure *S*, Ablaufstutzen *H*, Thermometer *T* und in der Regel auch Dunstabzugsrohr *V* mit Beobachtungslaterne *L* ausgestattet ist. Der Boden des Nitrierapparates ist mit Gefälle angelegt. Sein Deckel besitzt mehrere, mit Glas überdeckte Ausschnitte *A*, durch welche man die Vorgänge im Nitrierapparat verfolgen kann. In seinem Innern befinden sich mehrere spiralig aufgerollte Bleischlangen (s. besonders Abb. 380), durch welche die Kühlflüssigkeit, kaltes Wasser oder auch auf unter 0° abgekühlte Chlorcalciumlauge, strömt. Auf dem Boden des Nitrierapparats sind ferner mehrere, mit feinen Öffnungen versehene Bleileitungen angeordnet, die den Zweck haben, durch Zuführung von Preßluft oder, im Falle ihres Versagens, von Kohlensäure die innige Mischung des Glycerins mit der Mischsäure sicherzustellen. Da bei diesem Umrühren mit Preßluft viel Salpetersäure aus der Mischsäure entweicht, hat man in manchen Fabriken den Nitrierapparat außerdem mit zwei senkrecht stehenden, mit Rührflügeln bewehrten eisernen Rührstangen ausgestattet und die Dunstableitung beseitigt. Eine vorteilhaftere Ausnutzung der Salpetersäure unter Beschränkung der Luftrührung auf außergewöhnliche Fälle kann nach *D. R. P.* 183 183 dadurch erreicht werden, daß man die innige Vermischung von Glycerin und Nitriersäure mit Hilfe von Streudüsen bewirkt. Die unter Druck

stehende Nitriersäure saugt das Glycerin an; die Austrittsöffnungen der Düse sind so gestellt, daß die Strahlen der Säure auf die des Glycerins treffen und dieses zerstäuben.

All diese, auf den ersten Anblick umständlichen Einrichtungen dienen lediglich dem Zweck einer möglichst gefahrlosen Durchführung der Nitrieroperation. Unterstützend wirkt dabei in erster Linie die Verwendung guter Ausgangsstoffe. Das Glycerin muß eine Dichte von mindestens 1,262 haben. Freie Säuren, namentlich Fettsäuren, dürfen nicht in nachweisbarer Menge vorhanden sein, und die Menge der organischen und anorganischen Verunreinigungen zusammen darf nicht mehr als 0,25% betragen (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **1**, 21 [1906]; **8**, 76 [1913]). Man überzeugt sich von der Brauchbarkeit des Glycerins durch eine Reihe Probenitrierungen. Die Salpetersäure hat einen Gehalt von 93—94% HNO_3 und 0,5—1,0 niederen Oxyden des Stickstoffs. Als Schwefelsäure kam früher allein die 96%ige Säure in Frage; seitdem aber Schwefelsäureanhydrid sowie Oleum billig zur Verfügung stehen, ist es möglich geworden, deren Konzentration fast beliebig zu verstärken und eine Nitriersäure zu verwenden, welche nur noch 1—2% Wasser enthält. Diese Vervollkommnung der Rohstoffe in Verbindung mit der Weiterentwicklung der technischen Hilfsmittel haben die Ausbeute an Nitroglycerin wesentlich gehoben. Während ehemals, bei Verwendung von Mischsäure mit 4—5% Wasser, 215 bis höchstens 220 *Gew.-Tl.* Nitroglycerin auf 100 Tl. Glycerin erzielt wurden, beträgt die Ausbeute gegenwärtig 224—228 *Gew.-Tl.* (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **5**, 165 [1910]; **6**, 408 [1911]). Das bessere Ergebnis ist aber auch die Folge einer sorgfältigeren Berücksichtigung der zum Teil oben erwähnten, zum Teil nachstehend noch eingehender zu besprechenden physikalisch-chemischen Reaktionsbedingungen.

Das Verhältnis von Glycerin zu Nitriersäure schwankt, je nach Konzentration der verwendeten Nitriersäure, zwischen dem 5—9fachen des Glycerins, wobei die Zusammensetzung der Nitriersäure selbst so gewählt wird, daß auf 100 *Gew.-Tl.* Glycerin 230—270 *Gew.-Tl.* Salpetersäuremonohydrat kommen. Theoretisch sollten 206 *Gew.-Tl.* Salpetersäuremonohydrat zur vollständigen Umwandlung des Glycerins in Trinitrat ausreichend sein; doch hat es sich in Übereinstimmung mit der Lehre vom Gleichgewicht als zweckmäßig erwiesen, nicht die ganze Salpetersäure auszunutzen, sondern in die Abfallsäure einen Gehalt von 5—10% HNO_3 übergehen zu lassen. Für die Wahl des Mischungsverhältnisses sind übrigens nicht lediglich hohe Ausbeuten, sondern auch Fragen der Wirtschaftlichkeit maßgebend. So kommt es, daß man in manchen Fabriken noch heute das ältere Mischungsverhältnis von 270 *kg* Salpetersäure von 93—94% HNO_3 und 450 *kg* Schwefelsäure von 96% H_2SO_4 bevorzugt, also 720 *kg* Nitriersäure auf 100 *kg* Glycerin verwendet, obwohl mit nur 550 *kg* Nitriersäure, deren Zusammensetzung auf 56% H_2SO_4, 42% HNO_3 und 2% H_2O eingestellt ist, mindestens ebenso vorteilhaft gearbeitet werden kann. Eingehende Mitteilungen über den Einfluß des Verhältnisses von Glycerin zu Nitriersäure auf die Ausbeute und Rentabilität bei der Fabrikation des Nitroglycerins macht HOFWIMMER (*Chem.-Ztg.* **35**, 1229 [1911]).

Rücksichten mannigfacher Art bestimmen auch die Höhe der Nitriertemperatur. Als günstigste Nitriertemperatur gilt 25—30°; doch wird nicht selten, namentlich mit Nitriersäuren, welche verhältnismäßig reich an Salpetersäure sind, bei 20° und noch niedrigeren Temperaturen nitriert. Man läßt die auf 15° abgekühlte Nitriersäure in den Nitrierapparat einfließen, bringt sie darin in wallende Bewegung und fügt allmählich das nötigenfalls durch Erwärmen auf 25—30° dünnflüssig gemachte Glycerin hinzu. Die sofort einsetzende Reaktion ist mit beträchtlicher Wärmeentwicklung verbunden, da auf jedes Kilogramm umgewandeltes Glycerin 160 *Cal.* frei werden. Es muß daher durch sehr wirksame Kühlvorrichtungen für eine konstante Temperatur des Nitrierbades von nicht über 30° Sorge getragen werden. Rückt dennoch, infolge irgend eines Fehlers in der Apparatur oder dem Nitriergut, die Gefahr einer Über-

hitzung und Zersetzung des Nitroglycerins nahe, so entleert man den Inhalt des Nitrierapparats in einen geräumigen, mit Wasser gefüllten und mit Luftrührung ausgestatteten Sicherheitsbottich.

Die Dauer der Nitrieroperation ist naturgemäß in erster Linie von der Größe des auf einmal verarbeiteten Postens Glycerin abhängig. Während 100 *kg* Glycerin in etwa 15′ in die Säure fließen können, bedarf es einer vollen Stunde und darüber für einen Posten von 600 und mehr *kg* Glycerin. In zweiter Linie übt die Beschaffenheit des Glycerins einen verzögernden Einfluß aus, wenn nämlich das entstandene Nitroglycerin sich schwierig von der spezifisch schweren Mischsäure trennt, ohne daß die analytische Prüfung des Glycerins ein solches Verhalten voraussehen ließe. Selbstverständlich spielen auch die Temperatur des Kühlwassers sowie die der Außenluft eine Rolle in der Frage der Nitriergeschwindigkeit.

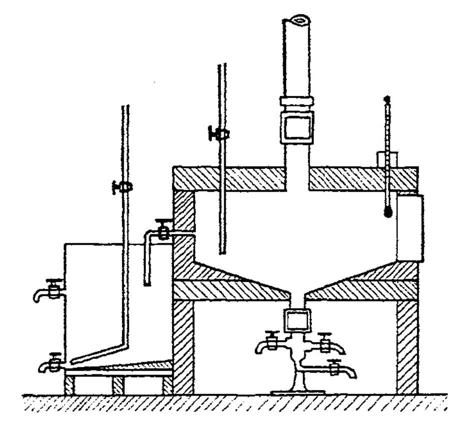


Abb. 379. Scheidetrichter für Nitroglycerin.

Nach beendigter Nitrierung pflegt man den auf 10–15° abgekühlten Nitrierposten in den Scheidetrichter (Abb. 379) abzulassen, worin eine endgültige Scheidung des Sprengöls von der spezifisch schwereren Säure vorgenommen wird. Die Bildung zweier deutlich getrennter Schichten nimmt 10–20′ in Anspruch. Manchmal wird dieser Vorgang dadurch verzögert, daß das Nitroglycerin an der Trennungsfläche schleimig emulgiert bleibt. Worauf diese störende Schleimbildung beruht, ist noch nicht sicher erkannt; indessen verfügt man über eine Reihe von Mitteln, die, in geringer Menge kurz vor beendigter Nitrierung zugesetzt, eine wesentliche Beschleunigung der Abscheidung des Sprengöls bewirken. Als derartige Zusatzstoffe werden empfohlen im *D. R. P.* 171 106 Paraffinöl, Vaseline, im *D. R. P.* 181 489 Fluoride der Alkalien, im *D. R. P.* 283 330 Kieselfluornatrium oder ein inniges Gemenge von Fluornatrium mit Kieselgur. Die Wirkung kommt im letztgenannten Falle dadurch zu stande, daß sich Gasbläschen des Siliciumtetrafluorides entwickeln. 10–15 *g* Kieselfluornatrium genügen bei einem Posten von 100 *kg* Glycerin, um die Scheidungsdauer von 30–40′ auf 15–20′ abzukürzen.

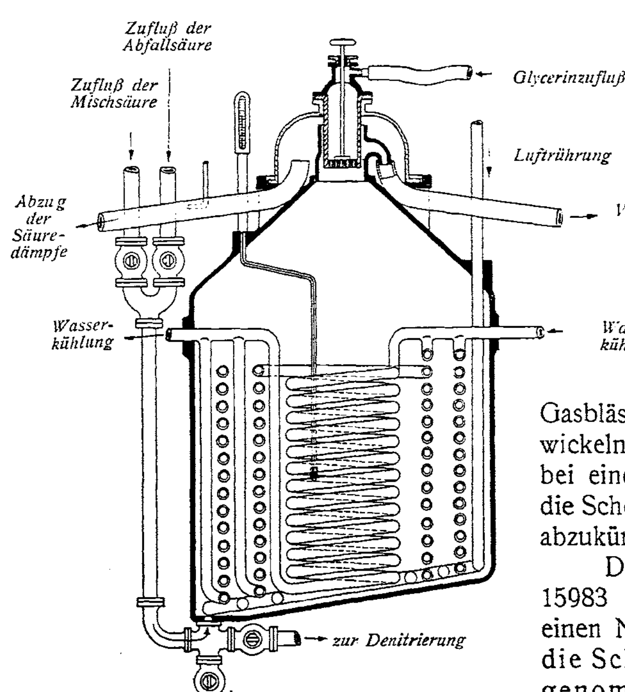


Abb. 380. Apparat zum Nitrieren von Glycerin nach *E. P.* 15983 [1901].

Das Nitrierverfahren nach den *E. P.* 15983 [1901] und 3020 [1903] verwendet einen Nitrierapparat, in welchem auch die Scheidung des Nitroglycerins vorgenommen wird (Abb. 380). Nach Bildung der Trennungslinie zwischen Nitroglycerin und Mischsäure läßt man Abfallsäure von einer früheren Nitrierung langsam von unten

her in den Nitrierapparat eintreten, so daß das Reaktionsgemisch allmählich gehoben wird. Das Sprengöl läuft nach dem Vorwaschgefäß ab, wo es in der üblichen Weise weiter behandelt wird. Auch die Nachscheidung, d. h. die Trennung der letzten Anteile suspendierten Nitroglycerins von der Säure, wird durch Zusatz von etwas Wasser zur Abfallsäure umgangen. Dem vorliegenden Verfahren der Fabrikation von Nitroglycerin wird überdies nachgerühmt, daß hierbei das nicht ungefährliche Durchlaufen von Sprengöl durch Tonhähne fortfällt (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **1**, 393 [1906]).

In der Regel wird die Abfallsäure, deren durchschnittliche Zusammensetzung 73% H_2SO_4, 10% HNO_3, 17% H_2O ist, in die Nachscheidehäuser geschickt, worin sich zur Aufnahme der großen Säuremengen geräumige ausgebleite Bottiche befinden. In diesen verweilt die Säure bei möglichst tiefer Temperatur, bis alles feinverteilte Nitroglycerin sich an der Oberfläche in einem verjüngt auslaufenden Aufsatzstück gesammelt hat und abgelassen werden kann. Es handelt sich um 1—1,5% der direkt erhaltenen Menge an Nitroglycerin, welche auf solche Weise nachträglich gewonnen werden. Das längere Stehen des noch unreinen, sauren Nitroglycerins in Berührung mit der Abfallsäure hat schon in vielen Fällen Veranlassung zu Explosionen gegeben. Wie oben mitgeteilt wurde, läßt sich diese nicht ungefährliche Operation der Nachscheidung überhaupt ganz vermeiden, indem man der Abfallsäure 2% Wasser zufügt, wodurch alles aufgeschwemmte Trinitroglycerin in lösliches und dann harmloses Dinitroglycerin übergeführt wird.

Eine Wiederverwendung der Abfallsäure ohne deren Zerlegung in ihre Komponenten, lediglich nach Regenerierung mit frischer Säure auf die ursprüngliche Zusammensetzung, wie dies in der Fabrikation von Nitrocellulose allgemein üblich ist, findet bei der Herstellung von Nitroglycerin nicht statt; die Abfallsäure wird fast ausnahmslos in Denitrieranlagen in Schwefelsäure und Salpetersäure gespalten (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **9**, 8, 30, 48 [1914]). Es kann indessen unter Umständen vorteilhaft sein, nach dem *D. R. P.* 195 231 zu verfahren, da regenerierte Nitriersäuren höhere Ausbeuten an Nitroglycerin ergeben als bei gleichem Gehalt an Salpetersäure und Schwefelsäure und gleicher Arbeitsweise die ursprüngliche Nitriersäure. Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß in den Abfallsäuren von der Nitroglycerindarstellung nicht nur Trinitroglycerin, sondern auch Dinitroglycerin und Mononitroglycerin enthalten sind, welch letztere teilweise in Trinitroglycerin übergehen, sobald sie mit frischer Nitriersäure zusammenkommen.

Das von den verschiedenen Scheidungsoperationen herrührende Sprengöl wird sofort unter Wasser gebracht, durch Waschen mit Wasser von dem größten Teil der mitgeführten Säure befreit und hierauf mit Soda neutralisiert. Die Reinigung ist hiermit noch keineswegs beendet; vielmehr erfolgen nunmehr 5—6 Wäschen mit warmem Wasser, die nötigenfalls so lange fortgesetzt werden, bis das Öl die vorgeschriebene Wärmeprobe (s. weiter unten) aushält. Es kommt schließlich auf Filter, welche die schleimigen Bestandteile, Sodaschlamm und sonstige Verunreinigungen zurückhalten und es zugleich unter Mithilfe von Kochsalz, Natriumsulfat u. dgl. völlig entwässern.

Eigenschaften. Nitroglycerin ist eine klare, geruchlose, ölige Flüssigkeit, die nur sehr schwach gelb gefärbt zu sein pflegt. Chemisch reines Sprengöl, wie es durch Umkrystallisieren gewonnen werden kann, ist völlig farblos. Letzteres hat einen Stickstoffgehalt von 18,45—18,50%, während in der Technik nicht mehr als 18,2—18,3% erreicht werden. Die Flüssigkeit schmeckt brennend-süß, woran sie leicht erkannt werden kann, und ist giftig. In Wasser ist sie nur wenig löslich, etwa im Verhältnis 800:1, etwas mehr in Schwefelkohlenstoff, Benzin, leicht dagegen in Alkohol, Äther und vielen anderen organischen Lösungsmitteln. Eine Lösung in Methylalkohol, aus der das Sprengöl durch Wasserzusatz gefällt und wiedergewonnen werden konnte, wurde eine Zeitlang als Transportweise für Nitroglycerin in Anwendung gebracht. Mit Wasserdämpfen ist Nitroglycerin sehr flüchtig und verbreitet sich daher rasch an feuchter Luft. Es läßt sich unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln destillieren; seinen *Kp* hat man unter Atmosphärendruck zu etwa 220° gefunden. Bei Temperaturen unter 13° kann Nitroglycerin gefrieren und erhöht dabei seine *D* von 1,60 auf 1,735.

Das gefrorene Nitroglycerin tritt in zwei verschiedenen Krystallformen auf, entweder in dünnen rhombischen Blättchen mit dem E_p 1,9° und dem *Schmelzp.* 2°, die dem gefrorenen Nitroglycerin ein verhältnismäßig weiches Gefüge verleihen, oder in harten, warzenförmig zusammenschießenden prismatischen Nadeln vom E_p 13,0° und dem *Schmelzp.* 13,2°. Letztere Form, die stabile (Abb. 381), wird in der Regel bei gefrorenem Nitroglycerin beobachtet; erstere, die labile Form, zeigt Neigung, durch Reibung, Erschütterung und ähnliche Umstände in die stabile Form überzugehen, wobei 28,0 *Cal.* auf 1 *g* Substanz frei werden (*Journ. Amer. chem. Soc.* **35**, 978 [1913]). Es ist wahrscheinlich nicht unrichtig, wenn manche unerklärliche Unfälle mit gefrorenen Nitroglycerinsprengstoffen auf eine solche, von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitete Krystallumwandlung zurückgeführt werden. Im übrigen ist Nitroglycerin in jeder Form empfindlich gegen plötzliche Erwärmung, wenngleich nicht gerade leicht entzündlich; ebenso können heftige Schläge, Reibung, überhaupt eine allzu energische Inanspruchnahme, Detonation zur Folge haben.

Analytisches. Da für die Technik nur reines Nitroglycerin in Frage kommt, soweit es sich nicht um besondere Zusätze behufs Verhinderung des Gefrierens handelt, so kann sich die analytische Untersuchung desselben auf wenige Prüfungen beschränken. Nitroglycerin ist praktisch wasserfrei, weil es nur Spuren von Wasser zu lösen vermag; 10 *g* Nitroglycerin verlieren, im Exsiccator über Chlorcalcium stehend, innerhalb 24^h höchstens 0,5% an Gewicht. Hat man es auf Alkaligehalt oder Säure zu untersuchen, dann schüttelt man 20 *g* Nitroglycerin mit 55 *cm*³ Wasser und titriert mit $n/_{10}$-Schwefelsäure oder $n/_{10}$-Alkali. Der Stickstoffgehalt des Nitroglycerins wird mit dem LUNGEschen Nitrometer nicht dem theoretischen Gehalt (18,5%) entsprechend gefunden, sondern um mehrere Zehntelprozente niedriger, was auf eine belanglose Verunreinigung des Sprengöls mit nitrierten Polyglycerinen deutet. Die wichtigste Prüfung ist die auf chemische Stabilität; zumal seit der Verwendung von Nitroglycerin für rauchloses Pulver, von dem eine große Lagerbeständigkeit gefordert wird, ist der Frage seiner chemischen Beständigkeit gegenüber den in der Praxis vorkommenden Temperaturen erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet worden. Man weiß jetzt, daß die Zersetzung des Nitroglycerins, wenn die flüchtigen Zersetzungsprodukte dauernd abgeführt werden, ebenso gleichförmig verläuft, aber bei gleichen Temperaturgraden etwa 10mal rascher als die der Nitrocellulose von bester Beschaffenheit (*Journ chem. Soc. London* 95, 1241 [1909]). Bei dieser Sachlage – und da man es mit einem chemisch einheitlichen Körper zu tun hat – genügt es, das Nitroglycerin der obenerwähnten ABEL-Probe zu unterwerfen. Von einem gut gereinigten Sprengöl verlangt man, daß es den Jodzinkstärketest bei 80° wenigstens 10′ aushalte. Es kann diese Forderung allerdings nur als kompakte Ölmasse erfüllen, nicht aber in feiner Verteilung auf Substanzen von großer Oberflächenentwicklung, wie Kieselgur im Gurdynamit oder Cellulose in Cellulosedynamiten, da es für die Zeitdauer bis zum Eintritt des Reaktionsstreifens sehr wesentlich auf die Geschwindigkeit ankommt, mit welcher das testerzeugende Agens, in der Regel nitrose Gase, an das Testpapier gelangen kann.



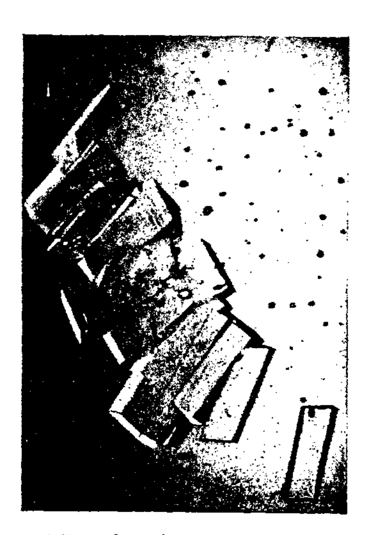


Abb. 381. Gefrorenes Nitroglycerin (links = stabile, rechts = labile Form).

Nitroglycerin ist Hauptbestandteil einer Gruppe von rauchlosen Schießpulvern, ferner der Dynamite, mancher schlagwettersicheren Sprengstoffe für den Kohlenbergbau und, in kleineren Mengen, ein sehr wirksamer Zusatzstoff für viele Sprengmittel anderer Art. Der Handel mit flüssigem Nitroglycerin ist seit Jahrzehnten in allen Ländern, mit alleiniger Ausnahme der Vereinigten Staaten von Nordamerika, verboten. Hier findet noch das flüssige Sprengöl Verwendung, um Öl- und Gasquellen durch Explosionen im Untergrund wieder ergiebiger zu machen; für solche Zwecke sind im Jahre 1909 in den Vereinigten Staaten etwa 13 Million. *kg* verbraucht worden.

Dem Nitroglycerin nahe verwandt ist das bereits erwähnte ***Dinitroglycerin***, $C_3H_5(OH)(O \cdot NO_2)_2$. Es entsteht zugleich mit dem Nitroglycerin bei jeder Nitrierung von Glycerin in größerer oder geringerer Menge, bleibt aber fast immer in der Mischsäure gelöst, wogegen das Trinitroglycerin sich größtenteils ausscheidet. Man

gewinnt diesen Sprengstoff nach *D. R. P.* 225 377 durch allmähliches Vermischen von Glycerin mit starker Salpetersäure in der Kälte, Verdünnen des Gemisches mit Wasser und Neutralisation der überschüssigen Salpetersäure mit kohlensauren Erdalkalien. Das Dinitroglycerin scheidet sich alsdann ab und schwimmt auf der Lauge. Seine Eigenschaften in Beziehung zu Glycerin und Mononitroglycerin einerseits, zu Trinitroglycerin andererseits gehen aus der Zusammenstellung auf Tabelle 15 näher hervor (*B.* **41**, 1107 [1907]).

Tabelle 15. Eigenschaften des Glycerins und seiner Nitrate.

Eigenschaft	Glycerin	Mononitroglycerin	Dinitroglycerin	Trinitroglycerin
D_{15}	1,27	1,40	1,51	1,60
Schmelzp.°	17	α-Nitrat: 58 β-Nitrat: 54	α-Nitrat: 26 β-Nitrat: flüssig	labile Form: 2,0 stabile Form: 13,2
Kp_{15}	150—160°	155—160° (beide Isomeren)	etwa 145° (beide Isomeren)	etwa 220°
Wasserlöslichkeit (15°) %	unbegrenzt	70	7,7	0,16
Hygroskopizität %	80	50	11	0,2
Explosionswärme *Cal.*	keine	keine	1250 (trocken)	1570
Verbrennungswärme (Wasser flüssig) *Cal.*	4317	α-Nitrat: 2812	α-Nitrat: 2088 (trocken); 1986 (krystallisiert) β-Nitrat: 2055	1570
Stoßempfindlichkeit (2 *kg*-Fallhammer) *cm*	keine	keine	7—10 (trocken); 30 (krystallisiert oder mit 3% H_2O)	unter 4
Gelatinierfähigkeit mit Nitrocellulose	keine	keine	gelatiniert jede Art Nitrocellulose	gelatiniert nur eine besondere Art Nitrocellulose

Dinitroglycerin ist ein farbloses oder schwachgelbes Öl von *D* 1,51 und etwas geringerer Viscosität als Trinitroglycerin. Nicht nur in Alkohol und Äther, sondern auch in Wasser ist es leicht löslich, schmeckt brennend und übt auf die Kopfnerven eine ähnliche giftige Wirkung aus wie Sprengöl. Im Gegensatz zu letzterem ist es hygroskopisch. Gegen Stoß und Schlag verhält es sich etwas weniger empfindlich als Trinitroglycerin und besitzt auch geringere Sprengkraft. In trockenem Zustande zeichnet es sich durch ein hervorragendes Gelatinierungsvermögen für alle Arten Nitrocellulose aus. Da es auch schwieriger als Sprengöl in der Kälte erstarrt, so haben ihm beide Vorzüge einige Anwendung zur Herstellung von Dinitroglycerinsprengstoffen verschafft.

Die unerwünschte Eigenschaft des Gefrierens von Nitroglycerin, welche bei fast allen Nitroglycerinsprengstoffen wiederkehrt und Unbequemlichkeiten, selbst Gefahren verursacht (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **1**, 228 [1906]), gab Veranlassung zur Aufsuchung von Substanzen, welche, dem Sprengöl zugesetzt, dieses gegen die Einwirkung der Kälte weniger empfindlich machen. Nach *D. R. P.* 183 400 besitzen Monochlordinitroglycerin, $C_3H_5Cl(O\cdot NO_2)_2$, und nach *D. R. P.* 181 754 Tetranitrodiglycerin, $C_6H_{10}O_5(NO_2)_4$, diese Fähigkeit. Solche schwer gefrierenden Gemenge kann man nicht nur durch Zusatz von Monochlordinitroglycerin oder Tetranitrodiglycerin zu Nitroglycerin, sondern auch durch Nitrierung eines Gemisches von Glycerin mit Monochlorhydrin bzw. Diglycerin gewinnen. Nitrierung, Scheidung und Waschprozeß verlaufen in derselben Weise wie bei der Verarbeitung von Glycerin zu Nitroglycerin. Das Gemisch wird dann in der üblichen Weise zu Dynamiten weiterverarbeitet. Mit gutem Erfolge hat auch das durch Behandeln von Äthylenglykol mit Salpeterschwefelsäure gewonnene Nitroglykol, $C_2H_4(O\cdot NO_2)_2$, Anwendung als gefrierverhindernder Zusatzstoff zum Nitroglycerin gefunden (s. Äthylenalkohol, Bd. I, 754 sowie *Chem.-Ztg.* **1929**, Fortschrittsber. S. 14).

Kapitel 6. *Nitrocellulose.*

Rückt man die Frage der wirtschaftlichen Bedeutung in den Vordergrund, dann wird das im vorhergehenden Abschnitt behandelte Nitroglycerin weit übertroffen von der Nitrocellulose, dem vielseitigsten aller sprengkräftigen Körper überhaupt. Analog der Bildung von Nitroglycerin aus Glycerin, entsteht Nitrocellulose durch Einwirkung von Salpetersäure auf cellulosehaltige Substanzen, wie Baumwolle, Flachs, Holzfaser, Jute, etwa nach der Gleichung:

$$C_{24}H_{40}O_{20} + nHNO_3 \rightleftarrows C_{24}H_{40-n}O_{20-n}(O \cdot NO_2)_n + nH_2O.$$

Auch hier liegt, ebenso wie im Falle der Erzeugung von Nitroglycerin, eine umkehrbare Reaktion vor, in der die reagierenden Teile dem jeweiligen Gleichgewicht zustreben. Alle dort erwähnten Bedingungen, welche das Gleichgewicht nach der rechten Seite der Gleichung verschieben, sind von günstigem Einfluß auch auf die Bildung von Nitrocellulose. Das Produkt der Nitrierung ist jedoch nicht in demselben Sinne wie das Nitroglycerin eine einheitliche chemische Verbindung; man hat es vielmehr mit einer Stufenfolge von Salpetersäureestern der Cellulose zu tun, deren Merkmale im einzelnen keineswegs festliegen. Je nach Konzentration und Zusammensetzung der Nitriersäure, je nach Höhe der Nitriertemperatur, Reaktionsdauer und weiterer Behandlung des Nitrierguts treten hauptsächlich mäßig nitrierte, durch ihre Löslichkeit in Ätheralkohol ausgezeichnete Nitrocellulosen (Kollodiumwolle, Pyrokollodium), oder hoch nitrierte, vorzugsweise in Aceton lösliche Nitrocellulosen (Schießbaumwolle, Pyroxylin) auf. Offenbar verhindert der verwickelte Bau des Cellulosemoleküls, daß man jemals zu einem scharf definierten chemischen Gebilde gelangt; selbst bestgereinigtes Cellulosematerial, etwa erstklassiges Filtrierpapier, führt günstigenfalls zu einem nur annähernd einheitlichen Cellulosenitrat, aus dem sich mittels geeigneter Löseflüssigkeiten immer noch Anteile verschiedener Löslichkeit ausscheiden lassen.

Tabelle 16. Chemische Merkmale der technisch wichtigen Nitrocellulosen

Gruppe $(O\cdot NO_2)_n$ im Nitrocellulosemolekül $n =$	Stickstoffgehalt %	Löslichkeit in: Aceton, Essigäther, Amylacetat %	Äther-Alkohol (2:1) %	Alkohol (absolut) %	Nitroglycerin	Viscosität der ätheralkoholischen Lösung	Verwendungszweck
10–11	13,1–13,4	95–100	unlöslich	unlöslich	unlöslich	—	für Torpedos, Minen, Schießpulver
	12,75–13,1	95–100	$<$ 30	"	"	—	
9–10	12,5–12,75	95–100	95–100	$<$ 10	"	dickflüssig	(Pyrokollodium) für Schießpulver
			50–95	$<$ 10	"	"	
			$<$ 50	unlöslich	"	—	
	12,0–12,5	95–100	95–100	$<$ 50	sehr löslich	dickflüssig	für Sprenggelatine, Gelatinedynamite
					wenig löslich	"	für Schießpulver, Kollodium
8–9	11–12	95–100	90–100	50–100	wenig löslich	dünnflüssig	für Celluloid
				$<$ 50	"	sehr dünnflüssig	für Kunstseide, Gewebe, photographische Films
7–8	10–11	95–100	80–100	$<$ 50	"	dünnflüssig	für Celluloid, Lacke, Kunstleder, Schießpulver
6–7	9–10	30–90	30–90	unlöslich	unlöslich	dünnflüssig	in Alkali löslich, mehr oder weniger veränderte Cellulose enthaltend, für plastische Massen
4–6	7–9	$<$ 30	$<$ 30	"	"	—	
2–4	3–7	unlöslich	unlöslich	"	"	—	

Aus dieser Sachlage erklären sich die unbestimmten Angaben der Tabelle 16 über den Charakter der technisch wichtigen Nitrocellulosen hinsichtlich Stickstoffgehalt

Löslichkeit, Viscosität und — um zugleich die Mannigfaltigkeit der erzeugten Produkte zu kennzeichnen — auch Verwendungszweck.

In kurzen Zügen verläuft die Bereitung von Nitrocellulose folgendermaßen. Die zu nitrierende Baumwolle oder sonstige Cellulose wird in kleinen Anteilen in Salpeterschwefelsäure eingetragen, sofort unter die Säureoberfläche gedrückt und einige Zeit, etwa $^1/_2{}^h$, der Einwirkung des Nitrierbades ausgesetzt. Unter Berücksichtigung des großen Volumens und Saugvermögens lockerer Baumwolle bedarf man zu 1 *Gew.-Tl.* Baumwolle etwa 50 *Gew.-Tl.* Mischsäure. Die verbrauchte Säure wird alsdann abgelassen und, soweit sie nicht freiwillig aus der nitrierten Faser abfließt, zweckmäßig durch Ausschleudern in Zentrifugen entfernt. Das Nitriergut bringt man in eine große Menge Wasser, wäscht die noch anhängende Säure fort und reinigt es weiter bis zu völliger Haltbarkeit.

Die betriebsmäßige Herstellung von Nitrocellulose (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **4**, 285, 327 [1909]) muß natürlich auf noch weitere Punkte Rücksicht nehmen. Sie beginnt mit der Reinigung und mechanischen Lockerung des Celluloserohstoffs, wofür, je nach Art und Preislage der zu erzeugenden Nitrocellulose, die Abfälle der Rohbaumwoll-Entkörnungsmaschinen oder der Baumwollspinnereien, baumwollene Lumpen, Rohbaumwolle erster und zweiter Lese (Linters) in Frage kommen. Auch Papier und Edelzellstoff in Gestalt von Kreppapier finden viel Verwendung. Die Abfälle der Entkörnungsmaschinen enthalten 12—15% Samenschalen, dementsprechend 2—3% Öle und Fette, sowie 2,5—3% Aschenbestandteile und lassen sich in wirtschaftlicher, gefahrloser Weise nicht ohne weiteres nitrieren. Behufs Reinigung (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **1**, 433 [1906]) werden sie mit der 10fachen Menge einer 1%igen Natronlauge mehrere Stunden mit Wasserdampf bei einem Druck von 4—5 *Atm.* gekocht. Da solcher Rohstoff höchstens 75% gereinigter Baumwolle an Ausbeute ergibt, so erachtet man es vielfach für vorteilhafter, von den weniger wohlfeilen, aber reineren und langfaserigen Abfällen der Baumwollspinnereien oder von Baumwollumpen auszugehen, falls man nicht reine Rohbaumwolle verwenden will. Nach dem Bleichen mit dünner Chlorkalklösung wird die Baumwolle getrocknet und durch einen Reißwolf gezogen. Man erzielt so einen Rohstoff, welcher zu etwa 97% aus Cellulose besteht, außerdem etwa 1% „Holzgummi", 1% Feuchtigkeit, 0,25% mineralische Bestandteile und 0,1% Fett enthält. Hinsichtlich der physikalischen Beschaffenheit bietet eine grobfaserige Baumwolle mehr Vorteile als feinfaserige, wattige oder gar staubende, die im Nitrierbad Schwierigkeiten bereiten. Papier nitriert sich verhältnismäßig langsam und ebenso auch die in ungenügend gelockerter Baumwolle befindlichen gezwirnten Fäden, Gewebestückchen, Knötchen.

Nitrocellulose läßt sich zwar unter alleiniger Verwendung von Salpetersäure herstellen; doch ist ein Zusatz von Schwefelsäure aus theoretischen und praktischen Gründen von Vorteil und deswegen allgemein üblich. Für die Bildung der Nitriersäuren stehen neben Salpeterschwefelsäure und Oleum sowie Schwefelsäure von etwa 92—96% H_2SO_4 und Salpetersäure von 94% HNO_3 abwärts bis zu einem Gehalt von nur 65% HNO_3 auch die Abfallsäuren der vorhergehenden Nitrierung zur Verfügung. Die Zusammensetzung der Nitriersäuren hinsichtlich Prozentgehalt an H_2SO_4, HNO_3 und H_2O, zuweilen auch an $H(NO)SO_4$, richtet sich in erster Linie nach der Art der zu fabrizierenden Nitrocellulose und dem Zweck, dem sie dienen soll, ob für Schieß- und Sprengmittel, ob für Celluloid, Kunstfäden oder photographische Handelsgegenstände, in zweiter Linie nach der Beschaffenheit des Cellulosematerials und den sonstigen Nitrierbedingungen. Eine Mischsäure zur Erzeugung von Torpedoschießwolle kann beispielsweise folgende Zusammensetzung haben: 67,5% H_2SO_4, 22,5% HNO_3, 1% $H(NO)SO_4$, 9% H_2O; eine andere für Filmkollodiumwolle: 57% H_2SO_4, 28% HNO_3, 15% H_2O. Bei allen Nitrierungen ist zu berücksichtigen, daß nicht die Zusammensetzung der

Nitriersäure vor der Nitrierung, sondern nach Beendigung derselben maßgebend ist für die chemische Beschaffenheit des Nitriergutes. Während der Umwandlung der Cellulose ändert sich das Säuregemisch chemisch in der Richtung, daß sein prozentualer Gehalt an H_2SO_4 und H_2O steigt, während derjenige an HNO_3 abnimmt; physikalisch ändern sich die Dichte des Nitriergemisches, der Dampfdruck der darin vorhandenen HNO_3, die elektrische Leitfähigkeit des Säurebades und voraussichtlich noch eine Reihe weiterer Konstanten. Es ist vielleicht kein Zufall, daß das Minimum der elektrischen Leitfähigkeit sowie die geringste Änderung des Dampfdruckes der HNO_3 während der Nitrierung zusammenfallen mit einer Zusammensetzung der Säuremischung — 65% H_2SO_4, 25% HNO_3, 10% H_2O —, welche zur Erzielung einer Schießwolle höchsten Stickstoffgehalts besonders geeignet ist.

Bedingung für eine gleichmäßige Fabrikation von Nitrocellulose bestimmter Art ist neben gleichmäßiger Arbeitsweise die, daß die Mischsäure immer auf dieselbe bewährte Zusammensetzung eingestellt werde. Man geht entweder von ganz frischen Säuren aus, was unter Umständen notwendig und wirtschaftlich richtig sein kann, oder vollzieht in der Regel eine Wiederauffrischung der Abfallsäure von der vorhergehenden Nitrierung mit Hilfe geeigneter Zusatzsäuren. In beiden Fällen kommt man nicht ohne eine kleine, auf analytische Daten gestützte Mischungsrechnung aus, deren Richtigkeit zweckmäßig durch Probenitrierungen nachgeprüft wird. Eine solche Berechnungsweise hat z. B. BONWITT (Das Celluloid, **1912**, S. 68) für den einfacheren Fall gegeben, daß die neue Mischsäure aus Abfallsäure und nur 2 Komponenten, Schwefelsäure und Salpetersäure, zusammenzusetzen ist. Verwickelter werden die Formeln, sobald besondere Bedingungen gestellt sind wie die, daß von der Abfallsäure nicht mehr als eine bestimmte Höchstmenge genommen werden darf, um einer schädlichen Ansammlung von Verunreinigungen in der Nitriersäure vorzubeugen.

Da die Zusammensetzung der Nitriersäure nach beendeter Nitrierung, wie oben erwähnt, von entscheidender Bedeutung für die chemische Beschaffenheit des Nitrierproduktes ist, so spielt naturgemäß das Verhältnis von Baumwolle zu Nitriersäure eine Hauptrolle. Welches Verhältnis als das jeweilig zweckmäßige anzusehen ist, richtet sich nach der Gesamtheit der Arbeitsbedingungen. Wegen des großen Volumens lockerer Baumwolle ist man genötigt, viel Nitriersäure anzuwenden. Ein großer Säureüberschuß, etwa 1 : 150 oder 1 : 100, wie er z. B. in französischen Pulverfabriken üblich war, gewährleistet eher eine gleichmäßige Nitrierung als ein kleines Verhältnis von etwa 1 : 30. Andererseits sind bei größerem Säureverhältnis gewaltige Mengen Säure vorrätig zu halten und zu bewegen. Die Praxis arbeitet deshalb mit einem mittleren, konstant gehaltenen Säureverhältnis von etwa 1 : 50.

Auch die Temperatur des Säurebades muß der zu erzeugenden Nitrocellulose angepaßt werden und wechselt deshalb zwischen 15—70°. Sie bedarf nicht so sorgfältiger Überwachung und ängstlicher Regelung wie bei Darstellung von Nitroglycerin, da die freiwerdende Wärme von 150—200 *Cal.* für jedes Kilogramm nitrierte Cellulose Gelegenheit findet, sich in der verhältnismäßig großen Säuremenge rasch auszugleichen. Nichtsdestoweniger sind Ausbrennungen infolge lokaler Überhitzung keine seltene Erscheinung; doch nehmen diese nicht den ernsten Charakter einer Nitroglycerinexplosion an. Die Temperatur des Säurebades wird so gewählt, daß sie während der Nitrierung um nicht mehr als 5—7° in die Höhe geht, womit man zugleich dem Umstande Rechnung trägt, daß mit steigender Temperatur nicht nur die Lebhaftigkeit der Umsetzung zunimmt, sondern auch Nebenreaktionen an die Stelle der eigentlichen Nitrierung treten. Diese verringern infolge fortschreitenden Abbaues der Cellulose, wie ihrer Nitrate, die Ausbeute und ändern die Eigenschaften des Produktes in unerwünschtem Sinne.

Hinsichtlich der Dauer der Nitrierung, welche ¼–1 h beträgt, gilt als leitender Gedanke, daß ein gleichmäßiges Nitrierprodukt von bestimmter Beschaffenheit nur dann entstehen kann, wenn bis zum Gleichgewichtszustande nitriert wird. Merkwürdigerweise wird die Bedeutung dieses Gesichtspunktes in manchen Betriebsstätten, namentlich solchen der Celluloidindustrie, noch immer verkannt. Nitrierdauern von nur wenigen Minuten können bei sehr hoher Nitriertemperatur wohl am Platz sein; längere Nitrierdauern dagegen, bis zu 24 h, sind durch den Nitriervorgang selbst nicht begründet, werden aber hin und wieder gewählt und als „Nachnitrierung“ bezeichnet.

Was nun die Nitriervorrichtungen betrifft, so geschieht die Nitrieroperation an manchen Orten in Tontöpfen (s. Celluloid, Bd. **III**, 129), eisernen Kübeln, geräumigen Eimern, die mit einem Dunstabzug versehen sind oder mit einem solchen vorübergehend in Verbindung gebracht werden können, so daß eine Belästigung oder gesundheitliche Gefährdung der Arbeiter durch saure und nitrose Gase möglichst vermieden wird.

In einem vorgelegenen Fall vollzog sich die Arbeit in der Weise, daß 2,7 *kg* Papierwolle mit 163 *kg* Mischsäure langsam übergossen, von Zeit zu Zeit mit eisernen Gabeln umgerührt und insgesamt 15′ stehengelassen wurden. Der Inhalt des Eimers wurde dann in eine Zentrifuge gekippt und darin 2′ lang bei einer Umfangsgeschwindigkeit der Trommel von 40 *m*/Sek. geschleudert. Das ausgeschleuderte Nitriergut bestand zu 50–55% aus Nitrocellulose, zu 45–50% aus noch anhängender Mischsäure. Es wurde dann in Wasser geworfen und in der weiter unten beschriebenen, allgemein ausgeübten Art durch Waschen und Kochen mit Wasser gereinigt.

An Stelle der unvollkommenen Nitriereinrichtungen älterer Zeit, von denen vorstehende ein Beispiel ist, findet die Nitrierung der Cellulose in zweckmäßig gebauten Zentrifugen immer weitere Verbreitung (*Ztschr. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen* 5, 352, 413, 434, 458, 478 [1910]). Ohne Verwendung eines besonderen Nitriergefäßes führt man die Nitrieroperation in der Zentrifuge selbst aus (Abb. 382, s. Bd. **III**, 132).

Diese ist mit starkem schmiedeeisernen Mantelgehäuse *M* und einer von unten her angetriebenen, zur Aufnahme von 8–20 *kg* Baumwolle bestimmten, gelochten schmiedeeisernen Trommel *T* von 850–1200 *mm* Durchmesser versehen. Ein aufgesetzter, mit abnehmbarem Stück aus Aluminium ausgerüsteter Deckel *D*, der die Verbindung *V* mit einem Exhaustor trägt, schließt die Zentrifuge, zu der Zu- und Abflußleitungen für die Säure führen. Was die Arbeitsweise mit Nitrierzentrifugen anlangt, so ist hierbei zwischen Zentrifugen ohne selbsttätigen Säureumlauf (nach *D. R. P.* 64447) und solchen mit Säureumlauf (nach *D. R. P.* 168 852) zu unterscheiden. In der älteren Konstruktion ohne Säurezirkulationsvorrichtung steht die Trommel während des Beschickens und Nitrierens still; bei der neueren dagegen rotiert die Zentrifugentrommel langsam, und gleichzeitig fließt sowohl in diese wie in den Zwischenraum zwischen Mantel und Trommel die Nitriersäure ein. Die Baumwolle *B* wird in kleinen Portionen von Zeit zu Zeit eingetragen, u. zw. schon, wenn die Nitriersäure einläuft. Während des Nitrierungsvorganges selbst läuft die Zentrifuge mit einer Geschwindigkeit von 20–30 Umläufen in der Minute. Der Nutzen dieser Rotation besteht darin, daß die Nitriersäure *N* gezwungen wird, andauernd die Baumwolle (in der Richtung der Pfeile) zu durchdringen. Nach Beendigung der Nitrierung fließt die Hauptmenge der Säure ab, die Zentrifuge bekommt einen rascheren Gang, und indem man sie 5′ hindurch 850–1200 minutliche Umdrehungen machen läßt, wird die Säure soweit als möglich aus der Baumwollfaser entfernt. Hierbei ereignen sich zuweilen, vorzugsweise an heißen Tagen, plötzliche Ausbrennungen der Nitrocellulose, die mit einem Verlust des ganzen Inhalts der Zentrifuge verknüpft sind, größere Zerstörungen aber nur in äußerst seltenen Fällen anrichten. Die ausgeschleuderte Nitriersäure wird gesammelt und durch Auffrischen auf die ursprüngliche Zusammensetzung wieder nutzbar

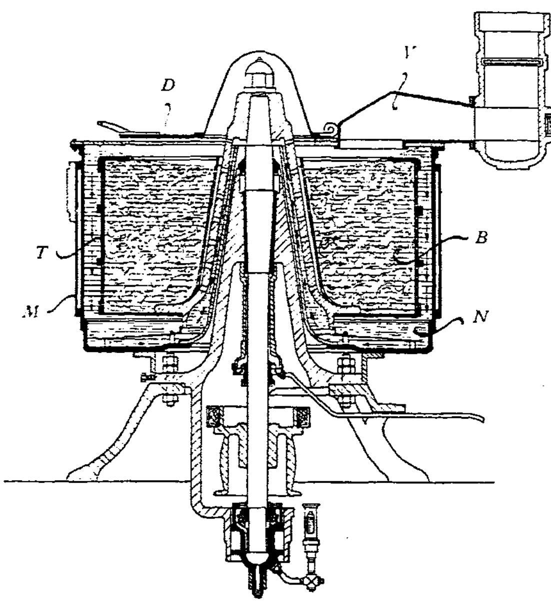


Abb. 382. Nitrierzentrifuge.

gemacht. Die abziehenden Schwefelsäure- und Salpetersäurenebel sowie die nitrosen Gase gelangen in Kondensationstürme, woselbst sie, zweckmäßig nach dem elektrischen Verfahren von COTTRELL-MÖLLER, niedergeschlagen werden (s. Elektrofilter, Bd. IV, 388).

Um auch denjenigen Anteil der Nitriersäure, welcher nach dem Ausschleudern der Schießwolle ihr noch anhaftet, im besonderen die wertvolle Salpetersäure, wiederzugewinnen, kann man nach *D. R. P.* 200 292 in die laufende Zentrifugentrommel Schwefelsäure einspritzen. Die im Nitriergut vorhandene, dem Gewicht nach nicht ganz die Hälfte ausmachende Nitriersäure wird durch die Schwefelsäure aus den Fasern verdrängt, und an Stelle der Nitriersäure tritt Schwefelsäure. Diese festgehaltene Schwefelsäure kann ihrerseits, wenngleich in verringerter Konzentration, durch Einspritzen von Wasser zurückerhalten werden. Es ist zwar diese Arbeitsweise dem Einwand ausgesetzt, daß sie auf die chemische Beschaffenheit des Nitriergutes in unerwünschtem Grade einwirken könne, doch hat sie sich dennoch in vielen Fällen bewährt. Nachdem die Nitrierzentrifuge zum Stillstand gekommen ist, wird die Trommel unter Zuhilfenahme einer Aluminiumzange entleert und ihr Inhalt in den danebenstehenden, von einem starken Wasserstrahl durchflossenen Schwemmapparat (Abb. 383) eingeworfen oder in besonderen Transportgefäßen dem Waschprozeß zugeführt. Die Durchführung einer Nitrieroperation, vom Einbringen der Säure bis zum beendigten Entleeren der Trommel gerechnet, nimmt in der Regel 1^h in Anspruch. Der Kraftbedarf einer großen Nitrierzentrifuge stellt sich beim Anlauf auf 10 *PS*, im Gang nur auf etwa $2^1/_4$ *PS*.

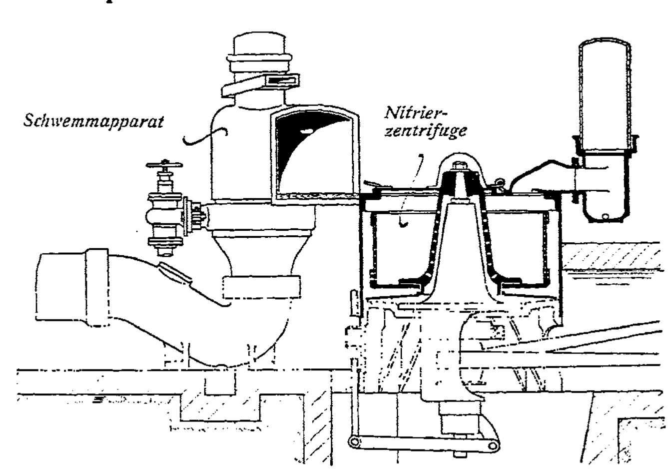


Abb. 383. Schwemmapparat mit Nitrierzentrifuge.

Man hat die Nitrierzentrifuge auch in keramischem Stoff (*D. R. P.* 159 227) ausgeführt und dadurch diese bewährte Vorrichtung für solche Fabrikationszweige verwendbar gemacht, welche, wie die Industrie der Kunstseide, jede Verunreinigung des Nitriergutes mit Eisen und Eisenrost vermeiden müssen.

Um die Beschickung der Nitrierzentrifuge, welche im allgemeinen 2 Arbeiter erfordert, zu erleichtern, hat man nach *D. R. P.* 172 371 am Deckel der Zentrifuge Mitnehmer aus Aluminium angebracht, welche die Baumwolle sofort unter die Säure drücken.

Eine wesentlich von der vorgenannten abweichende Nitriereinrichtung, welche die Arbeit des Ausschleuderns der Nitriersäure aus dem Nitriergut erspart, ebenfalls ein gut durchnitriertes Produkt liefert, aber von beschränkter Anwendungsfähigkeit zu sein scheint (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 7, 237 [1912]), bildet den Gegenstand des *D. R. P.* 172 499. Die Nitriergefäße sind zylindrische Steinzeugpfannen von etwa 1 *m* Durchmesser und an der Seite 25 *cm* Tiefe. Sie fassen etwa 300 *kg* Nitriersäure. Apparatur und Verfahren sind bereits unter Celluloid (Bd. **III**, 131) beschrieben worden.

Nach Ablauf des Nitrierungsvorganges muß das Nitriergut durch Zentrifugieren, sei es in der Nitrierzentrifuge selbst, sei es in besonders hierfür vorgesehenen Schleudertrommeln, von anhängender Nitriersäure möglichst befreit werden. Die Adhäsion der Säure an der Faser ist derart groß — Schwefelsäure und Salpetersäure zeigen in dieser Hinsicht spezifische Verschiedenheiten —, daß selbst die höchsten zulässigen Umfangsgeschwindigkeiten der Schleudertrommeln von etwa 50 *m*/Sek.

nicht imstande sind, alle Säure zu vertreiben; es gilt geradezu als Beweis für die Güte der Zentrifuge, wenn 100 *kg* Schleudergut nicht mehr als 45—50 *kg* Säure zurückhalten. Die Nitrocellulose kann deswegen nur durch nachfolgende Behandlung mit kaltem und warmem Wasser, häufig unter Zusatz von etwas Soda, säurefrei gewaschen werden.

Früher glaubte man, die nitrierte Baumwolle bedürfe nur einer vollkommenen Auswaschung, um auch haltbar, lagerbeständig, chemisch stabil zu werden. Neuere Erfahrungen sprechen dafür, daß neben der Nitrierung weitergehende Reaktionen verlaufen, die im Säurebad außer den Nitraten der Cellulose Nebenprodukte entstehen lassen, deren Menge und Beschaffenheit sich stetig ändert, entsprechend den Änderungen der Nitriersäure selbst. Diese miterzeugten Nebenprodukte sind sowohl in kaltem als auch in heißem Wasser unlöslich und können deshalb nicht durch Auswaschen des Nitriergutes mit Wasser allein fortgeschafft werden. Erst unter dem zersetzenden Einfluß einer genügend hohen Temperatur, welche diese Substanzen wasserlöslich macht, kann die Nitrocellulose hinreichend stabilisiert werden, so daß ihrer Verwendung in der Technik, insbesondere für die Zwecke der Bereitung von rauchlosem Pulver, keine Bedenken im Wege stehen.

Die Stabilisierung nitrierter Cellulose (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 7, 41 [1912]; Mitteilungen der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, H. 2 und 3) erfolgt im Großbetrieb im allgemeinen in 2 Stufen, indem zunächst die noch in langfaserigem Zustande befindliche Nitrocellulose einem mehrstündigen Kochverfahren mit Wasser unterzogen wird. Hierfür dienen geräumige Holzbottiche von 1,5—2 *m* Höhe mit einem etwa 20 *cm* über dem Boden eingesetzten Siebboden sowie einem Zuleitungsrohr für Wasserdampf. Behufs Absättigung der in erheblicher Menge freiwerdenden Säure pflegt man dem Kochwasser etwas Sodalösung hinzuzufügen; doch ist dabei zu berücksichtigen, daß die Anwesenheit einer geringen Menge freier Schwefelsäure den Stabilisierungsvorgang wesentlich beschleunigt.

Die Mehrzahl der Schießwollfabriken unterbrechen an dieser Stelle die Reinigung, um die Nitrocellulose zunächst einem Zerkleinerungsverfahren in Mahlholländern der Art, wie solche aus der Papierfabrikation bekannt sind, zu unterwerfen (s. Celluloid, Bd. **III**, 133). Für eine Reihe von Zwecken ist es vorteilhaft, die Nitrocellulose nicht langfaserig zu lassen, sondern ihr die sperrige Struktur zu nehmen; denn gemahlene Nitrocellulose eignet sich besser zur Verarbeitung zu Preßkörpern für Torpedos und Minen, zur Gelatinierung für die Herstellung von rauchlosem Pulver und läßt sich auch bequemer weiter stabilisieren. Die vorausgegangene Kochung im ersten Abschnitt der Reinigung macht die Nitrocellulosefaser mürbe und erleichtert die Mahlung wesentlich.

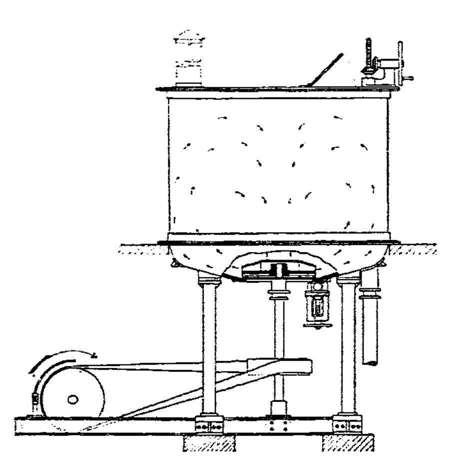


Abb. 384. Kochapparat für Nitrocellulose.

Die fein gemahlene, breiartige Nitrocellulose wird nun einem zweiten Kochprozeß mit Wasser unterzogen, u. zw. so lange, bis sie den gewünschten Grad von chemischer Stabilität erlangt hat. Während Kollodiumwolle dieser zweiten Kochung entbehren kann oder nur weniger weiterer Kochstunden bedarf, um haltbar zu sein, verlangt die hochnitrierte Schießwolle länger fortgesetzte Kochungen, zuweilen bis zu 100^h und darüber. Die hierfür verwendeten Apparate sind große schmiedeeiserne, zylindrische Gefäße (Abb. 384), welche 1000 *kg* Schießwolle fassen. In dem Behältnis steht eine Königswelle mit daran befestigten, schräg

gestellten Rührflügeln, die beim Drehen der Welle gleichzeitig ein Umrühren und Auftreiben des Schießwollbreies veranlassen, also einem Absitzen am Boden entgegenwirken und für wirksame Durchmischung des Stoffes sorgen. Sie sind ferner mit einem Dekantierrohr versehen, dessen Einrichtung es gestattet, das Waschwasser genau bis auf die Trennungsebene zwischen Schießwolle und Wasser stoßfrei abzulassen.

Die fertig stabilisierte Nitrocellulose bedarf noch einer mechanischen Reinigung zur Beseitigung von Fremdkörpern aller Art, wie Sand, Knötchen, Holzfasern, Nägeln und vielem anderen. Man läßt deshalb den in einer großen Menge Wasser aufgeschwemmten Nitrocellulosebrei durch enge Schlitze laufen oder schickt ihn durch Kiesfilter, die in einem langen Trog, dessen Boden mit Gewebe ausgekleidet ist, in gewissen Abständen aufgestellt sind. Die Fremdkörper sind meist schwerer als die Nitrocellulosefasern und werden von den Kiesfiltern zurückgehalten, während Sandkörner in dem unteren Tuch hängenbleiben. Ein Elektromagnet im letzten Filter beseitigt Metallflitter. Der Nitrocellulosebrei wird schließlich in Zentrifugen bis auf 30—35% Wassergehalt ausgeschleudert und in diesem feuchten Zustande zu weiterer Verwendung aufbewahrt.

Durch die lange Dauer der Stabilisierung in Verbindung mit dem häufigen Wechsel von warmen und kalten Wäschen, der in vielen Schießwollfabriken als unerläßlich angesehen wird, geht viel Nitrocellulose verloren und wird die Ausbeute aus 100 Tl. Baumwolle erheblich herabgesetzt. Man rechnet für Schießwolle von etwa 13% Stickstoffgehalt eine Ausbeute von 160—163 Tl. gegenüber der theoretischen von 171 und für Kollodiumwolle von etwa 12% Stickstoffgehalt eine Ausbeute von 152—155 Tl. anstatt der theoretischen von 162.

Eigenschaften. Die langstapelige, noch unzerkleinerte Nitrocellulose ist nach Aussehen und Struktur kaum von gewöhnlicher Baumwolle zu unterscheiden; sie fühlt sich etwas härter an. Im polarisierten Licht erscheint die Nitrocellulose mit mattem grauen, orangefarbenen bis blauen Schimmer, je nach ihrem Nitrierungsgrade, während nichtnitrierte Baumwolle helleuchtend in allen Regenbogenfarben schillert. Die technisch wichtigen Nitrierungsstufen der Cellulose haben annähernd die gleiche *D* von 1,65—1,67. In kaltem wie in heißem Wasser ist Nitrocellulose völlig unlöslich, leicht löslich aber in Aceton, Essigäther, Amylacetat, Nitrobenzol, Pyridin. Gegenüber einem Gemisch von 2 *Vol.-Tl.* Äther auf 1 *Vol.* Alkohol (96^0 *Tr.*) zeigt sie ein charakteristisch verschiedenes Verhalten, je nachdem es sich um hoch nitrierte Schießwollen oder niedriger nitrierte Kollodiumwollen handelt; erstere bleiben ungelöst, letztere lösen sich leicht darin auf (vgl. Tabelle 16). Eine besondere Art Kollodiumwolle, wie sie nach dem *E. P.* 4179 (1875) gewonnen werden kann, vermag sich auch in Nitroglycerin zu lösen und bildet mit ihm eine zähflüssige bis halbfeste Gelatine, deren technische Bedeutung darauf gegründet ist, daß sie kein Nitroglycerin abtropfen läßt (s. unter Sprenggelatine, S. 775).

Zündet man hochnitrierte, gut getrocknete, langfaserige Schießwolle an freier Luft an, so verbrennt sie außerordentlich rasch mit gelber Flamme, und man kann deshalb kleine Mengen solcher Schießwolle über Schwarzpulver, ohne es zu entzünden, oder auf der offenen Hand gefahrlos abbrennen. Plötzliche Erhitzung aber oder ein Brand großer Mengen Nitrocellulose kann Detonation zur Folge haben, ebenso Reibung zwischen zwei harten Körpern sowie heftige Stöße. In trockener Luft wird Schießwolle elektrisch, verliert aber diese unter Umständen gefährliche Eigenschaft, wenn man sie mit 2% Wasser anfeuchtet.

Der Umstand, daß Nitrocellulose auch für ballistische Zwecke Anwendung findet, wobei auf die Sicherung einer bestimmten Wirkung besonderer Wert gelegt wird, hat dazu geführt, ihre hygroskopischen Eigenschaften eingehend zu studieren. An feuchter Luft zieht sie etwas Wasser an, u. zw. in genau umgekehrtem Verhältnis zu ihrem Nitrierungsgrade; Schießwolle von 13% Stickstoffgehalt nimmt demnach

um 1% weniger Feuchtigkeit auf als Kollodiumwolle von 12% Stickstoffgehalt (Mitteilungen der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen **1904**, H. 4). Für die technisch wichtigen Nitrierungsstufen der Cellulose von etwa 13,3% Stickstoffgehalt bis hinunter zu 9% ergibt sich als Summe von Stickstoffgehalt und Feuchtigkeitsaufnahme (in Prozenten) im Mittel die Zahl 14,6. Dieser Wert erweist sich als unabhängig von der Celluloseart (Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute), welche nitriert worden ist, ebenso auch von der Behandlung, welche dem Ausgangsmaterial oder dem fertigen Nitriergut mit Hilfe von Säuren, Bleichmitteln, Alkalien zuteil wird. Will man Nitrocellulose auf höhere Feuchtigkeitsgehalte bringen, so muß man sie benetzen. Gepreßte Schießwolle mit etwa 15% Wasser ist bei Initiierung mittels Sprengkapsel und Zündladung aus trockener Schießwolle einer der kräftigsten Sprengstoffe. Dagegen büßt Nitrocellulose alle explosiven Eigenschaften ein, sobald ihr Wassergehalt auf 25% steigt; in diesem Zustande, zweckmäßig verpackt, so daß kein Wasser entweichen kann, wird sie zur Beförderung als Frachtgut mit Personenzügen zugelassen.

Lösungen von nitrierter Cellulose in Äther-Alkohol, Amylacetat, Campher, Nitroglycerin, spielen in der Technik eine große Rolle und bilden die Durchgangsform für die Gelatinierung der Nitrocellulose und deren Überführung in kolloide Massen, wie rauchloses Pulver, Sprenggelatine, Celluloid. Am sorgfältigsten studiert ist die Beziehung zwischen Löslichkeit der verschiedenen Nitrocellulosen in Äther-Alkohol und ihrem Stickstoffgehalt. Nitrocellulosen von über 13% Stickstoff besitzen in der Regel einen Löslichkeitsgrad von unter 10%, solche von 12,5% bis hinunter zu 10,5% Stickstoffgehalt fast vollkommene Löslichkeit und niedrigprozentige Cellulosenitrate von weniger als 9% Stickstoffgehalt wieder sehr geringe Löslichkeit von unter 10%. Ganz regellos erscheint auf den ersten Anblick der Löslichkeitsgrad aller Nitrierungsstufen der Cellulose, deren Stickstoffgehalt zwischen 10,5 und 9% liegt, sowie insbesondere der für die Sprengtechnik wichtigen Produkte mit einem Stickstoffgehalt von etwa 12,5—13%. Der Löslichkeitsgrad dieser letztgenannten Gruppe Cellulosenitrate von nicht sehr ungleichem Stickstoffgehalt wird in erster Linie bestimmt durch die Zusammensetzung der beim Nitrieren benutzten Mischsäure, u. zw. in dem Sinn, daß höherer Wassergehalt der Säure die Löslichkeit begünstigt, höherer Schwefelsäuregehalt sie umgekehrt herabzudrücken bestrebt ist. Während der Stickstoffgehalt des Nitriergutes von diesen beiden, einander entgegenwirkenden Einflüssen verhältnismäßig wenig berührt wird, erweist sich die Löslichkeit als eine weit empfindlichere Funktion.

Den Vorgang der Überführung von faseriger oder flockiger Nitrocellulose in eine teigige Masse bezeichnet man als Gelatinierung, wobei es sich für manche Zwecke um eine nur teilweise Lösung der Faser, um Einbettung ungelöster, zuweilen gequollener Fasern in den tatsächlich gelösten Anteil handelt. Für die Formbarkeit der Gelatine ist der tatsächlich gelöste Anteil maßgebend, u. zw. nicht nur dessen relative Menge, sondern auch das Maß der inneren Reibung oder die Viscosität. Die innere Reibung der kolloidalen Nitrocellulose in Lösung steht in gewisser Beziehung zum Stickstoffgehalt der Nitrocellulose und wird sehr beeinflußt von den Bedingungen der Nitrierung, namentlich von dem Wassergehalt der Nitriersäure, von Temperatur und Dauer der Nitrierung und nicht zum wenigsten von der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 5, 409 [1910]). Die hier obwaltenden Verhältnisse sind, ungeachtet ihrer großen Bedeutung für die Sprengtechnik, noch weit entfernt von einer ausreichenden Klarstellung.

Unter allen technisch hervorragenden Explosivstoffen bereitet keiner solche Schwierigkeiten einer zuverlässigen Feststellung seiner chemischen Stabilität wie Nitrocellulose; man hat es eben hier nicht mit einem einheitlichen chemischen Individuum von der Art des Nitroglycerins zu tun, sondern mit einem verwickelt gebauten, organisierten Gebilde, welches noch in vieler Hinsicht der Pflanzenfaser nahesteht. Höhere Temperaturen wirken zersetzend ein, besonders in Gegenwart von

Feuchtigkeit, Säuren, Alkalien. Durch geeignete Behandlung mit Wasser von Siedehitze kann jede Art Nitrocellulose so weit stabilisiert werden, daß ihre Zersetzungsgeschwindigkeit, d. h. das Verhältnis von Gewichtsverlust zur Zersetzungszeit, ein Minimum wird; solche Nitrocellulose befindet sich im „Grenzzustand" und hat den höchstmöglichen Grad von Haltbarkeit gegenüber dem zersetzenden Einfluß höherer Temperaturen erlangt. Dieses Minimum der Abspaltung ist für die verschiedenen Nitrocellulosen, je nach ihrem Stickstoffgehalt und der Zusammensetzung der Nitriersäure hinsichtlich des Verhältnisses der beiden Säuren H_2SO_4 und HNO_3, von ungleicher, aber konstanter Größe. Es ändert sich nicht proportional dem Stickstoffgehalt, sondern dergestalt, daß die höchst nitrierten Stufen der Cellulose etwa doppelt so viel Stickstoff abspalten, als bei einfacher Proportionalität zu erwarten wäre. Die Arbeit, welche in Gestalt von Kochungen aufgewendet werden muß, um den höchsten Grad der Stabilität zu erreichen, ist für die verschiedenen Nitrocellulosen ungleich groß, weil abhängig in erster Linie von dem Wassergehalt der Nitriersäure. Sie nimmt ab mit steigendem Wasser- und Salpetersäuregehalt der Nitriersäure. Es erklärt sich hieraus, warum für hochnitrierte Cellulosen im allgemeinen intensive, lang andauernde Kochungen mit Wasser erforderlich sind, um sie in den stabilen Zustand überzuführen, für Nitrierstufen mittleren Grades das Kochen zwar notwendig ist, aber eine viel kürzere Zeitdauer beansprucht, und schließlich für niedrig nitrierte Cellulosen oft schon ein bloßes kaltes Waschen mit Wasser hinreicht, um sie stabil zu machen. Da andererseits der Temperaturkoeffizient für alle im Minimum der Abspaltung befindlichen Nitrocellulosen der gleiche ist, u. zw. etwa 4 für je 10° Temperaturzuwachs beträgt, so ergibt sich das praktisch wichtige Resultat, daß, ungeachtet verschieden hoher Abspaltungskonstanten, doch alle zuverlässig gereinigten Nitrocellulosen von gleicher chemischer Stabilität sind, einerlei, welcher Nitrierungsstufe sie angehören.

Analytisches. Zur Untersuchung von Nitrocellulose (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **1**, 233 [1906]) kann man sich mit der Ermittlung des Stickstoffgehalts des getrockneten Präparats sowie seiner Löslichkeit in Äther-Alkohol (2 : 1) begnügen, da diese beiden Feststellungen zur Charakterisierung in vielen Fällen hinreichen. Zuweilen spielt die Viscosität die Hauptrolle, oder es wird eine Prüfung auf chemische Stabilität ausdrücklich gefordert, da von deren Ausfall die Transportfähigkeit und technische Verwertbarkeit der Nitrocellulose abhängig gemacht wird. Behufs Ermittlung des Stickstoffgehalts werden etwa 0,5 *g* des 12h bei 40° und darauf 1h bei 60 – 70° getrockneten Musters in einem Kölbchen von etwa 200 *cm*³ Inhalt mit 20 *cm*³ Wasser übergossen, das Kölbchen mit 2 Gasleitungsröhren verbunden und zum Kochen erhitzt, bis alle Luft ausgetrieben ist. Man läßt dann unter Luftabschluß 10 *cm*³ gesättigte Eisenchlorürlösung und 20 *cm*³ rauchende Salzsäure einsaugen, erhitzt allmählich und fängt das entwickelte Stickoxyd in einem Gasmeßrohr von 150 *cm*³ Inhalt über 20%iger Natronlauge auf. Für die Löslichkeitsbestimmung übergießt man 5 *g* trockene, gesiebte Nitrocellulose mit 500 *cm*³ Äther-Alkohol (meist 2 : 1, zuweilen auch 4 : 3) und läßt unter wiederholtem Umschütteln 48h stehen. Alsdann werden 100 *cm*³ der klaren Lösung in einem gewogenen Kölbchen auf dem Wasserbad verdampft. Man trocknet bei 65 – 70° bis zur Gewichtskonstanz und wägt. Einen anderen Teil der klaren Lösung füllt man in eine Bürette bis zur Marke 0 und beobachtet bei 20° die Ausflußdauer zwischen den Marken 0 und 25. Die Zeit in Sekunden ergibt die Viscosität. Die Prüfung der Nitrocellulose auf Stabilität erfolgt in ähnlicher Weise, wie sie oben für rauchloses Pulver angegeben wurde. Man verlangt von einer lagerbeständigen Nitrocellulose, daß sie: den Jodzinkstärketest bei 80° wenigstens 10′ aushalte; beim Erhitzen auf 135° nicht vor Ablauf von 30′ sichtbare gelbrote Dämpfe entwickle; nicht unter 185° verpuffe; und daß 1 *g* Nitrocellulose, wenn auf 132° 2h lang erhitzt, nicht mehr als 2,5 *cm*³ Stickoxyd entwickle.

Nitrocellulose hat eine sehr umfangreiche Verwendung nicht nur als Explosivstoff, sondern auch für industrielle Zweige gefunden, die dem Gebiet der Sprengtechnik fern liegen. Für Seeminen und Torpedoladungen bevorzugt man die unter sehr hohem Druck gepreßte Schießwolle (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **1**, 233 [1906]), die sich, dem Holz vergleichbar, sägen, bohren, abdrehen läßt, wobei während der Bearbeitung ständig Wasser auf den Schießwollkörper auftropfen muß, da sonst die Gefahr einer Entzündung durch das sich heiß laufende Werkzeug gegeben wäre. Zu Sprengpatronen verwendet man nicht nur reine gepreßte Schießwolle, sondern auch Mischungen derselben mit anorganischen Nitraten, z. B. den Tonit, bestehend aus 54 Tl. Nitrocellulose, 42 Tl. Kaliumnitrat, 4 Tl. Bariumnitrat. Noch in vielen anderen Sprengstoffmischungen ist Nitrocellulose der Hauptbestandteil und bildet auch die Grundlage der gelatinierten rauchlosen Schießpulver.

Der Umstand, daß die wertvollen Eigenschaften der Cellulose, ihre chemische Widerstandsfähigkeit, Geschmeidigkeit und Festigkeit, in der Nitrocellulose nicht nur erhalten, sondern in mancher Beziehung gesteigert erscheinen, hat letzterer ein weites Anwendungsgebiet neben dem sprengtechnischen verschafft. Nitrocellulose dient zur Herstellung von Celluloid (Bd. III, 120) und anderen plastischen Massen, Kunstseide (s. d.), gegossenem Tüll und Spitzen, photographischen Films (s. d.), Kunstleder (s. d.), imprägnierten Zeugen und Ballonstoffen, Lacken, Kollodium für photographische und pharmazeutische Zwecke, säurefesten Filtriertüchern und vielem anderen.

Der Nitrocellulose nahe verwandt ist die Nitrostärke (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **5**, 82 [1910]). Der geringe Preis von Stärkemehl im Vergleich zu dem hohen der Baumwolle legt immer von neuem den Gedanken nahe, die teure Nitrocellulose durch die billigere Nitrostärke zu ersetzen. Es hat deswegen nicht an Bemühungen gefehlt, das Fabrikationsverfahren für Nitrostärke zu vervollkommnen (z. B. *D. R. P.* 172 549), und es findet auch die aus Maismehl durch Nitrieren gewonnene Nitrostärke in der Sprengstoffindustrie Verwendung, allerdings nur für Sprengmittel, nicht für Schießpulver, da sie hierfür schon wegen ihrer großen Hygroskopizität nicht geeignet ist. Wohl noch weniger Aussicht auf technische Bedeutung haben die Abbauprodukte der Cellulose in nitriertem Zustande, wie die nitrierten Oxy- und Hydrocellulosen. Man gewinnt sie nach *D. R. P.* 198 284, indem man Cellulose mit einem Gemisch von Schwefelsäure mit wenig Salpetersäure unter ständiger Kühlung so lange behandelt, bis die Mischung anfängt breiig zu werden, worauf die Nitrierung durch Zugabe der für den jeweiligen Nitrierungsgrad nötigen Menge *konz.* Salpetersäure bewirkt und das Produkt in herkömmlicher Weise entsäuert und stabilisiert wird.

Kapitel 7. *Nitrierte aromatische Verbindungen.*

Ungeachtet vieler Vorzüge werden die Salpetersäureester Nitroglycerin und Nitrocellulose aus ihrer hervorragenden Rangstellung in der Sprengtechnik immer mehr durch die aromatischen Nitrokörper verdrängt. Nicht nur, daß letztere hinsichtlich der Sprengwirkung kaum Geringeres leisten als jene, sind sie zugleich gegen thermische und mechanische Einflüsse weit weniger empfindlich und erleichtern auch durch ihre feste, krystallinische Beschaffenheit die sichere Handhabung wesentlich. Wo sie nicht als selbständige Sprengmittel auftreten, lassen sie sich meistenteils gut mit anderen Explosivstoffen mischen, ohne ungünstig auf diese zurückzuwirken. Eine große Reihe 2fach und 3fach bzw. 4fach bis 6fach nitrierter Abkömmlinge des Benzols, Toluols, Xylols, Anilins, Naphthols, Phenols, Kresols und Naphthalins sind schon in die Sprengtechnik eingeführt worden (Tabelle 17), aber nur wenige, darunter hauptsächlich Pikrinsäure und Trinitrotoluol, haben es zu größerer Bedeutung gebracht.

Pikrinsäure wird durch Nitrierung von Phenol gewonnen, u. zw. auf dem Umweg über Phenoldisulfosäure (*D. R. P.* 298 021):

$$C_6H_5 \cdot OH + 2\,H_2SO_4 = C_6H_3(OH)(SO_2 \cdot OH)_2 + 2\,H_2O;$$
$$C_6H_3(OH)(SO_2 \cdot OH)_2 + 3\,HNO_3 = C_6H_2(NO_2)_3OH + 2\,H_2SO_4 + H_2O.$$

Bei höchstens 90° setzt man zu 94 *Gew.-Tl.* Phenol unter Umrühren 400 Tl. einer 20% Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure und erhitzt 5h auf 100° behufs Bildung der Phenoldisulfosäure. Das auf 40–50° abgekühlte Reaktionsgemisch verdünnt man mit 200 Tl. Schwefelsäure von *D* 1,84 und setzt nun 80 Tl. Salpetersäure von *D* 1,46 hinzu, dann weiter 80 Tl. derselben Salpetersäure, u. zw. zunächst bei einer Temperatur von 60–80°, dann schließlich 100 Tl. Salpetersäure bei oberhalb 80°. Nach dem Erkalten scheidet sich die Pikrinsäure als Krystallmasse ab, welche durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt, mit warmem Wasser gewaschen und nötigenfalls aus heißem Wasser umkrystallisiert wird.

Der Reinheitsgrad der in vorstehender Weise gewonnenen Pikrinsäure ist wesentlich von der Güte des verarbeiteten Phenols abhängig. Aus Phenol vom *Schmelzp.* 36° läßt sich eben noch Pikrinsäure vom *Schmelzp.* 120–121,5° erhalten; es ist daher ratsam, Phenol von möglichst hohem *Schmelzp.* – 40° und darüber – zu verwenden.

Tabelle 17. Sprengkräftige Nitrokörper der aromatischen Reihe.

Bezeichnung	Schmelzp. ⁰	Salzbildungs-vermögen	Detonierbarkeit durch 1000 *mg* Knallquecksilber	Ist Bestandteil des Sprengstoffs (%) D. R. P. Dient als
Dinitrobenzol	85–87	nicht salzbildend	Detonation	Roburit I D
Trinitrobenzol	121–122	"	"	Bellit (Securit)
Chlordinitrobenzol	45–50	"	keine Detonation	Roburit
Chlortrinitrobenzol	83–85	"	Detonation	Roburit
Dinitrotoluol	60	"	keine Detonation	Cheddit (15)
Trinitrotoluol	77–81,5	"	Detonation	Donarit (12); Granatfüllung
Trinitroxylol	180	"	"	*D. R. P.* 44041
Trinitromesitylen	230	"	"	Monachit
Trinitropseudocumol	185	"	"	Monachit
Trinitronaphthalin	116–120	"	keine Detonation	Roburit I E (16)
Tetranitronaphthalin	220	"	"	Roburit I E (16)
Dinitrophenol	114	salzbildend	Detonation	*D. R. P.* 69897
Trinitrophenol (Pikrinsäure)	120–122	"	"	Granatfüllung
Aminodinitrophenol (Pikraminsäure)	167	"	keine Detonation	*D. R. P.* 100 522
Trinitrokresol	70–105	"	Detonation	Granatfüllung Cresylit
Trinitroresorcin (Styphninsäure)	175	"	"	*D. R. P.* 78103
Trinitronaphthol	117	"	keine Detonation	*D. R. P.* 73205
Tetranitronaphthol	180	"	"	*D. R. P.* 73205
Trinitroanilin (Pikramid)	188	nicht salzbildend	Detonation	*D. R. P.* 84628
Trinitroanisol (Trinol)	67–69	"	"	*A. P.* 976 211
Tetranitroanilin	208–215	"	"	Sprengkapselfüllung
Tetranitromethylanilin (Tetryl)	125–130	"	"	Sprengkapselfüllung
Hexanitrodiphenyl	230	"	"	Granatfüllung, Sprengkapselfüllung
Hexanitrodiphenylamin	zersetzt sich bei 240	salzbildend	"	Granatfüllung

Was die Ausbeute anlangt, so liefern 100 Tl. Phenol vom *Schmelzp.* 40⁰ nicht mehr als 190 Tl. Pikrinsäure vom *Schmelzp.* 121–122⁰. Theoretisch sollten 243 Tl. gewonnen werden. Die Minderausbeute ist teils auf Löslichkeit von Dinitrosulfosäure, teils darauf zurückzuführen, daß ein Teil der Sulfosäure einer weitgehenden Oxydation durch die überschüssige Salpetersäure anheimfällt; ohne einen beträchtlichen Überschuß an Salpetersäure gelingt es nicht, von niedrigeren Nitrierungsstufen freie Pikrinsäure zu erhalten.

Pikrinsäure ist durch sehr charakteristische Eigenschaften gekennzeichnet und daher auch leicht in Sprengstoffmischungen aufzufinden. Sie bildet glänzendgelbe Blättchen, welche sich etwas in Wasser, leichter in Benzol lösen und die menschliche Haut, wie überhaupt tierische Gewebe, intensiv gelb färben. Sie hat einen außerordentlich bitteren Geschmack und ist giftig. Sie schmilzt, wenn chemisch rein, bei 122,5⁰, in der Regel aber zwischen 121 und 122⁰ ohne Zersetzung. Ihr *spez. Gew.* beträgt 1,81, das der geschmolzenen und wiedererstarrten Säure 1,67–1,69. Angezündet, verbrennt Pikrinsäure langsam mit stark rußender Flamme. Gegen Reibung, Stoß und Schlag, auch gegen plötzliche Erwärmung durch Flamme ist sie als echter Nitrokörper weit weniger empfindlich als Nitroglycerin oder Nitrocellulose. Andererseits aber ist sie infolge ihres ausgesprochenen Säurecharakters befähigt, mit Metallen oder basischen Substanzen die zum Teil sehr stoßempfindlichen Pikrate (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **6**, 7, 31, 67, 183 [1911]) einzugehen. Nitroglycerin oder Nitrocellulose werden durch Pikrinsäure in Gegenwart

von Feuchtigkeit unter Säurebildung zersetzt, und es ist aus diesem Grunde der Melinit, eine Mischung von Pikrinsäure und Kollodiumwolle, aus dem Sprengstoffbestand der französischen Armee wieder verschwunden.

Die Prüfung der Pikrinsäure erstreckt sich auf Feuchtigkeit, fremde Bestandteile, namentlich andere Nitroverbindungen, Schwefelsäure, Chlor, Oxalsäure sowie auf Feststellung des Erstarrungspunktes. Die fremden Bestandteile werden durch Lösen von 100 *g* Pikrinsäure in Benzol und Abfiltrieren ermittelt. Durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus heißem Benzol lassen sich die etwa vorhandenen fremden Nitroverbindungen ihrer Menge nach annähernd bestimmen. Da die scharfe Bestimmung des *Schmelzp.* bei nicht ganz reinen Produkten mit Unsicherheiten behaftet ist, wird häufig der Erstarrungspunkt ermittelt. In einem weiten Reagensglas wird so viel Pikrinsäure geschmolzen, daß die Schmelze das Quecksilbergefäß eines eingetauchten Thermometers um etwa 2 *cm* überragt. Man läßt dann unter stetem Umrühren mit dem Thermometer erkalten. Sobald die Masse zu erstarren beginnt, steigt das Thermometer etwas und bleibt dann längere Zeit auf demselben Temperaturgrad stehen. Der Erstarrungspunkt der Pikrinsäure soll nicht unter 120° liegen.

Pikrinsäure dient zu Sprengpatronen, detonierenden Zündschnüren, Sprengkapseln und, in Mischung mit anderen aromatischen Nitrokörpern, die ihren hohen *Schmelzp.* herabsetzen, als Granatfüllung; namentlich für den letztgenannten Zweck ist sie fast überall durch das neutral gegen Metalle sich verhaltende Trinitrotoluol ersetzt worden.

Von allen in der Sprengtechnik benutzten Nitrokörpern hat das ***Trinitrotoluol***, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_3$, weitaus die größte Bedeutung erlangt sowohl als Sprengmittel für sich allein als auch in Mischung mit Substanzen aller Art. Es entsteht durch Behandlung von Toluol mit starker Salpeterschwefelsäure bei höherer Temperatur. Obschon man Toluol in einer einzigen Operation in das Trinitroderivat überführen kann, arbeitet man doch im Großbetrieb zweckmäßiger (1891 von C. HAEUSSERMANN vorgeschlagen) in mehreren Stufen nach dem Schema:

Toluol → Nitrotoluole – 2,4-Dinitrotoluol → 2,4,6-Trinitrotoluol.

Die Reinheit der in jedem Stadium erhaltenen Nitroprodukte hängt hauptsächlich von dem Reinheitsgrad der Ausgangsstoffe ab; namentlich gilt dies hinsichtlich des Trinitrotoluols selbst, als des Endproduktes der Umwandlung aus dem ein Gemisch verschiedener Nitrierstufen und Isomeren bildenden Dinitrotoluol.

Verfolgt man, vom Toluol ausgehend, die Gewinnung des Trinitrotoluols in den Hauptzügen (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **6**, 301 [1911]; **7**, 425 [1912]; **8**, 405, 432 [1913]; **10**, 109 [1915]; **12**, 136 [1917]), so handelt es sich zunächst um die Bildung der Nitrotoluole durch Nitrierung von 1 Tl. Toluol mit etwa 2,3 Tl. einer Mischsäure von der Zusammensetzung 55% H_2SO_4, 25% HNO_3, 20% H_2O bei einer Temperatur von etwa 30°. Das Verhältnis zwischen den Reaktionsbestandteilen ist hierbei so gewählt, daß die vorhandene Salpetersäure fast völlig ausgenutzt wird. Der Prozeß verläuft glatt, und die Umwandlung ist nahezu theoretisch, wenn man Wert darauf legt, von einem möglichst reinen Toluol auszugehen.

Die weitere Nitrierung des Mononitrotoluols zu Dinitrotoluol (KAYSER, *Ztschr. Farbenind.* **2**, 16 [1913]) erfolgt in gußeisernen Kesseln mit Außenmantel und Innenkühler; ersterer gestattet, das Nitriergut mit Dampf zu erwärmen. Als Nitriersäure kommt in diesem Fall eine stärkere Mischsäure zur Anwendung, u. zw. empfiehlt sich hierfür Abfallsäure von der nächstfolgenden Nitrierungsstufe, nachdem sie durch Zusatz starker Salpetersäure aufgefrischt worden ist, etwa von der Zusammensetzung 65% H_2SO_4, 30% HNO_3, 5% H_2O. Eine völlige Ausnutzung der Salpetersäure ist in diesem Stadium aus der schon bei Nitroglycerin hervorgehobenen Notwendigkeit, die Gleichgewichtsbedingungen zu berücksichtigen, nicht angängig; man nimmt deshalb auf 1 Tl. Mononitrotoluol etwa 2,2 Tl. Mischsäure, wobei etwa 5% Salpetersäure in die Abgangssäure übergehen. Die Einführung der Säure in das mit Mononitrotoluol beschickte Nitriergefäß kann zugleich mit dem Regenerieren der Säure geschehen, während man das Rührwerk im Umlauf erhält und die Temperatur durch Kühlen derart regelt, daß sie zwischen 60 und 65° bleibt. Sobald alle Nitriersäure eingelaufen ist, erhitzt man bis auf 90° während 2–3h und läßt dann abkühlen. Je nach dem Grad der Erkaltung kann man das Dinitrotoluol in flüssigem oder festem Zustande von der Abfallsäure trennen. Die Ausbeute an Dinitrotoluol bleibt nur um wenige Prozente hinter der theoretischen Ausbeute zurück.

Die Einführung einer dritten Nitrogruppe in das Dinitrotoluol bietet größere Schwierigkeiten. Die hohe Konzentration der Nitriersäure in Gemeinschaft mit der notwendig werdenden hohen Temperatur sind imstande, den Benzolkern zu spalten, wobei eine Reihe von unerwünschten Nebenprodukten, darunter das leicht flüchtige Tetranitromethan $C(NO_2)_4$, gebildet werden. Auch ist die Nitrierung selbst unter Innehaltung besonders günstiger Bedingungen niemals vollständig. 500 *kg* Dinitrotoluol werden in den Nitrierapparat eingefüllt, geschmolzen und mit 1500 *kg* möglichst wasserfreier Mischsäure, bestehend aus 80% H_2SO_4, 20% HNO_3, bei einer Temperatur von 70–75° allmählich vermengt. Ist alle Mischsäure zugelassen, so erwärmt man weiter, bis bei 95° die Reaktion heftig und eine Temperatur von 100° erreicht wird. Noch höhere Temperaturen können zur Verbrennung und selbst Detonation des Nitrierguts führen. Bei jener Temperatur beläßt man 3–4h,

kühlt dann ab und gestattet dem gebildeten Trinitrotoluol im Nitriergefäß zu erkalten oder scheidet es in noch flüssigem Zustande von der Abfallsäure. Im letzteren Fall läuft die Säure in Kühlkästen – worin sich noch erhebliche Mengen von Nitrokörpern abscheiden – und das stark saure flüssige Trinitrotoluol in mit Blei ausgeschlagene Waschbottiche, in denen es nach dem Erstarren mit Wasser bei 40–50° neutral gewaschen wird. Das durch Zuleiten von Dampf wieder geschmolzene Trinitrotoluol wird nunmehr auf Metallplatten abgelassen und hier zum abermaligen Erstarren gebracht. Das so gewonnene Produkt ist noch nicht ganz rein; es besitzt je nach dem Reinheitsgrad der Ausgangsstoffe einen *Schmelzp.* bis zu 79° und muß daher, wo es, wie z. B. für militärische Zwecke, auf höchste Reinheit ankommt, durch Umkrystallisieren von darin anwesenden niederen Nitrokörpern einschließlich der isomeren β- und γ-Trinitrotoluole befreit werden. Hierzu eignet sich Alkohol oder eine Mischung von Alkohol mit Benzol, worin man es im Verhältnis von 1:5 unter Erwärmung auflöst, dann durch Tücher in geschlossenen Filternutschen filtriert und schließlich in einem doppelwandigen, mit Rührwerk versehenen Gefäß erkalten läßt. Die Krystallmasse wird durch Abschleudern von der Mutterlauge getrennt und getrocknet. Man gewinnt auf diese Weise ein α-Trinitrotoluol vom *Schmelzp.* 80–81° im Betrage von etwa 85% der theoretischen Ausbeute.

Ein für die Nitrierung von Dinitrotoluol zu Trinitrotoluol geeigneter Apparat (Abb. 385) besteht aus einem gußeisernen Doppelkessel mit gut schließendem Deckel und Ein- und Austrittsstutzen für Dampf. Zur Erzielung intensiver Kühlung ist im Innern ein zylindrischer Doppelmantel an die Wasserleitung angeschlossen. Als Rührwerk dient eine Schnecke, welche 150–200 Umdrehungen in der Minute macht. An dem Deckel befinden sich weitere Stutzen für den Einlauf der Säuren, zum Absaugen der nitrosen Dämpfe, für ein Thermometer sowie zum Einlassen von Druckluft, welche es ermöglicht, das fertige Nitriergut durch das bis auf den Boden des Nitrierapparats reichende Steigrohr herauszudrücken.

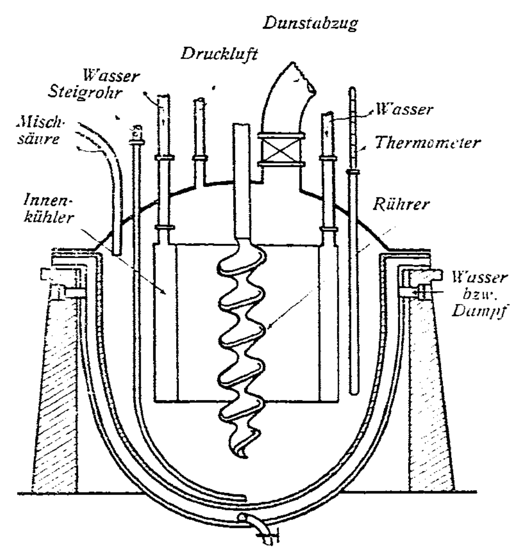


Abb. 385. Nitrierapparat.

Die von der Reinigung des Trinitrotoluols durch Umkrystallisieren aus Alkohol herrührende Mutterlauge wird, da sie noch wertvolle Anteile an Tri- und Dinitrotoluolen enthält, weiter eingeengt. Hierbei scheidet sich eine schmierige Masse ab, die man mit Wasser aufrührt und erwärmt, wodurch die Abtrennung eines Öles erreicht wird. Dieses Nitroprodukt scheidet nach dem Waschen beim Stehen in der Kälte etwas Trinitrotoluol ab. Man trennt das feste von dem flüssigen durch Abtropfen, indem man das Gemenge in schräg aufgestellten Schalen so lange beläßt, bis das flüssige abgetropft ist. Dieses Abtropfende, als flüssiges Trinitrotoluol bezeichnet, ist ein zwischen 0 und 15° erstarrendes Gemisch von α-Trinitrotoluol mit wechselnden Mengen verschiedener Dinitrotoluole und kleinen Anteilen der isomeren Trinitrotoluole.

Trinitrotoluol ist eine schön krystallisierte Substanz von hellgelber Farbe, die sich nur wenig in kaltem und warmem Wasser, besser in Alkohol, mit größter Leichtigkeit und unter Temperaturerniedrigung in Benzol löst. Auch in heißer *konz.* Schwefelsäure ist es leicht löslich und kann aus dieser Lösung durch Abkühlen oder Verdünnen mit Wasser ohne merklichen Verlust abgeschieden werden. Ähnlich wie Pikrinsäure, wenngleich nicht so ausgeprägt, färbt Trinitrotoluol die menschliche Haut gelb, ist geruchlos und besitzt keinen hervorstechenden bitteren Geschmack. Abweichend von der Pikrinsäure bildet es mit Metalloxyden keine explosiblen Salze, ein Verhalten, welches seine Verwendbarkeit und Handhabung wesentlich erleichtert. Seine *D* beträgt 1,66; geschmolzen und an der Luft wieder erstarrt, erreicht es *DD* von 1,54–1,61. Es schmilzt in chemisch reinem Zustande bei 81,5° unter erheblicher Volumvergrößerung ohne Zersetzung und erstarrt bei 80,5°. Für die praktische Benutzung als Mischungsbestandteil in Sprengmitteln ist auch das bei 78–79° schmelzende Trinitrotoluol noch durchaus geeignet. Gegen Reibung, Stoß und Schlag ist Trinitrotoluol weniger empfindlich als Pikrinsäure. Vom Licht wird es, wie viele andere Nitrokörper, verändert, was sich oberflächlich durch eine langsame Umwandlung der hellgelben Farbe bis zu einem tiefen Braun zu erkennen gibt. Höhere Temperatur wirkt weit langsamer zersetzend ein als im Fall der Salpetersäureester. Bei weiterer Steigerung der Temperatur entzündet es sich schließlich und verbrennt ohne Explosionserscheinung mit stark rußender Flamme.

Die analytische Untersuchung des Trinitrotoluols richtet sich nach den jeweiligen Forderungen der Abnehmer. So stellt z. B. die italienische Marine an den Reinheitsgrad folgende Ansprüche (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 8, 406 [1913]): Das Produkt soll zwischen 80,5 und 82° schmelzen und in heißem Äthylalkohol fast vollständig löslich sein. Der Erstarrungspunkt darf nicht unter 79,5° liegen. Auf Lackmuspapier muß es neutral reagieren, und die Anwesenheit von freier Schwefel- oder Salpetersäure darf nicht nachweisbar sein. 100 *g* Trinitrotoluol sollen sich vollständig in einem Gemisch von 300 *cm*³ Benzol und 100 *cm*³ Ligroin lösen; der nach dem Behandeln mit heißem Benzol auf dem Filter bleibende Rückstand darf nach dem Trocknen 0,1% nicht übersteigen. Eine kleine, im Reagensrohr geschmolzene und auf etwa 110° gehaltene Probe soll klar sein und ihre hellgelbe Farbe behalten; auch dürfen keine stechend riechenden Dämpfe auftreten. Der Feuchtigkeitsgehalt darf 0,1% nicht überschreiten, ebenso nicht der Aschegehalt. Mit wenigen Ausnahmen kann die Prüfung des Trinitrotoluols in der gleichen Art erfolgen, wie bei Pikrinsäure angegeben wurde.

Trinitrotoluol findet in loser, gepreßter, gegossener oder plastischer Form Verwendung zur Füllung von Granaten, Minen und Torpedos. Das gepreßte Trinitrotoluol läßt sich ohne Gefahr sägen und feilen; es bedarf zur Initiierung sehr kräftiger Impulse, entwickelt dann aber eine große Sprengleistung, die derjenigen der Pikrinsäure nur um weniges nachsteht. Trinitrotoluol ist Bestandteil rauchloser Schießpulver sowie einer großen Reihe von Sprengmitteln. Es eignet sich auch als Verstärkungsmittel in Sprengkapseln, die eine Initiale aus Knallquecksilber oder Bleiazid enthalten (Tabelle 14, s. unter V „Trotylkapsel" Nr. 8). Man verwendet es ferner als Sprengstofffüllung für Detonationszündschnüre (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 6, 425, 445 [1911]) sowie als Festlegemasse für die Füllkugeln in Einheitsgeschossen.

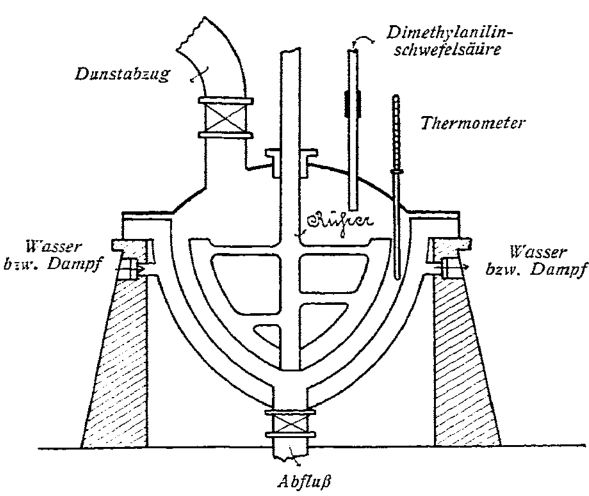


Abb. 386. Nitrierapparat.

Weit hinter die vorgenannten beiden Nitrokörper Pikrinsäure und Trinitrotoluol tritt an Bedeutung das ***Tetranitromethylanilin***, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$, zurück, welches vorzugsweise als Zündmittel in der Sprengtechnik Dienste leistet (s. Bd. **I**, 471). Es wird gewonnen durch Nitrierung von Monomethylanilin oder Dimethylanilin etwa nach der Gleichung:

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + 6\,HNO_3 = C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3 + CO_2 + 6\,H_2O + 2\,NO.$$

Theoretisch wäre es vorteilhafter, von Monomethylanilin auszugehen; denn, während 1 *Mol.* Dimethylanilin 6 *Mol.* Salpetersäure bedarf — da 2 *Mol.* davon zur Oxydation einer der beiden Methylgruppen verwendet werden —, sind auf 1 *Mol.* Monomethylanilin als Ausgangssubstanz schon 4 *Mol.* Salpetersäure hinreichend. Dessenungeachtet hat sich Dimethylanilin als das geeignetere Rohmaterial erwiesen.

Zur Darstellung des Tetranitromethylanilins (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 6, 301 [1911]; 7, 445 [1912]) löst man 5 *kg* Dimethylanilin in 50 *kg* Schwefelsäure von 96% H_2SO_4, indem man in einem passenden Behälter das Dimethylanilin zu der Schwefelsäure zufließen läßt unter gleichzeitiger Rührung und Kühlung (Abb. 386), so daß die Temperatur 30° nicht übersteigt. Die abgekühlte Flüssigkeit läßt man zu 25 *kg* Salpetersäure von 92% HNO_3 zufließen und sorgt durch stetes Umrühren und energische Kühlung dafür, daß die Temperatur 65° nicht übersteigt. Die Reaktion ist sehr heftig und infolge des neben der Nitrierung stattfindenden Oxydationsvorganges mit einer überaus lebhaften Entwicklung nitroser Gase verbunden; man verteilt deswegen die Dauer des Einfließens auf 1–2ʰ. Gegen Ende der Reaktion beginnt eine rasch zunehmende Krystallausscheidung. Man rührt weiter, bis die Temperatur zu sinken anfängt. Nach einigem Stehen wird die braune Krystallmasse von der Säure getrennt und mit Wasser, dem man etwas Soda zusetzt, neutral gewaschen; Die Abfallsäure scheidet bei längerem Stehen noch eine erhebliche Menge Nitriergut ab. Insgesamt erhält man etwa 85% der theoretischen Ausbeute. Für Ableitung der im Nitrierapparat auftretenden Elektrizität ist Sorge zu tragen.

Tetranitromethylanilin, kurz „Tetryl" genannt, stellt blaßgelbe Krystalle dar, welche eine *D* von 1,65–1,70 besitzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther

schwierig, am leichtesten in Aceton löslich sind. Es schmilzt, je nach dem Grad der Reinheit, zwischen 125 und 130° unter leichter Zersetzung. Gegen Stoß und Schlag ist es empfindlicher als Trinitrotoluol, entfaltet aber größere Sprengkraft (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 8, 185 [1913]) als dieses, zumal es Pressungen auf erheblich höhere Dichten zuläßt.

Im Verein mit Knallquecksilber oder Bleiazid dient Tetranitromethylanilin – ebenso wie Trinitrotoluol – zur Herstellung besonders kräftiger Sprengkapseln (*D. R. P.* 166 804). Sprengkapseln mit einer Füllung von 0,85 *g* Tetryl, auf die 0,4 *g* Knallquecksilber aufgepreßt ist (Tabelle 14, s. unter VI „Tetrylkapsel" Nr. 8), übertreffen an Initiiervermögen die normale 2-*g*-Sprengkapsel. In ähnlicher Weise kann Tetryl die Rolle des Detonationsüberträgers zwischen Sprengkapsel und Sprengladung übernehmen, z. B. bei feuchter, gepreßter Schießwolle (*D. R. P.* 200 293).

Kapitel 8. *Die Dynamite.*

So wertvolle Dienste das Nitroglycerin an sich als mächtiges Sprengmittel leistete, so stand doch seine flüssige Beschaffenheit einer ausgedehnteren Verwendung desselben im Wege und brachte manche Unbequemlichkeit und Gefahr bei Handhabung und Beförderung mit sich. NOBEL war daher bemüht, es durch Vermengung mit festen porösen Körpern, als welche zuerst Schwarzpulver, Kohle, Papierbrei in Betracht gezogen wurden, in eine Form zu bringen, in welcher es zu gefahrlos zu handhabenden Patronen verarbeitet werden konnte. Die aus Nitroglycerin mit Kieselgur hergestellte, als besonders brauchbar erkannte Masse nannte er „Dynamit", und diese Bezeichnung ist seitdem für alle Sprengmittel aus Nitroglycerin und irgend einem Aufsaugestoff, der jenes am Abtropfen verhindert, üblich geworden.

1. Gurdynamit und ähnliche Sprengmittel.

Die größere oder geringere Gebrauchsfähigkeit des Gurdynamits ist nicht zum wenigsten eine Frage der Güte der zu seiner Anfertigung verwendeten Gur. Kieselgur von guter Saugfähigkeit vermag bis zum 4fachen ihres Gewichts an Nitroglycerin festzuhalten. Sie wirkt verteilend auf das Sprengöl und erleichtert hierdurch seine vollkommene Detonation in hohem Grade. Da sie in frischem Zustande einen beträchtlichen Gehalt an Wasser und organischen Stoffen besitzt, muß sie durch Brennen in Muffelöfen davon befreit werden. Nach dem Brennen besteht sie aus fast reiner Kieselsäure, die Spuren von Eisen und Tonerde enthält und ein äußerst leichtes, schwach rosa gefärbtes Mehl darstellt.

Behufs Gewinnung von Gurdynamit werden Nitroglycerin und Kieselgur, in der Regel unter Zusatz von etwas Soda und färbenden Stoffen, miteinander in dem gewünschten Verhältnis gemischt. Man verwendet Dynamite von 75% bis hinunter zu 40% Nitroglyceringehalt. Das Gemenge wird, um größere Gleichmäßigkeit der Mischung zu erzielen, wiederholt durch Drahtsiebe gerieben; es muß dann die Konsistenz von frischer Brotkrume annehmen.

Die so vorbereitete Masse gelangt, um in eine handliche Form gebracht zu werden, in die Patronenpresse und verläßt sie in Gestalt von Würsten von 10–12 *cm* Länge auf 20–30 *mm* Dicke, die sofort in Paraffin- oder Pergamentpapier eingewickelt werden.

Gurdynamit ist eine geruchlose, plastische Masse von 1,4–1,5 *D* im patronierten Zustande. Am Feuer entzündet, brennt sie mit lebhafter, leuchtender Flamme ab; bei größeren Mengen, wie auch unter Einschluß, kann sich die Verbrennung bis zur Explosion steigern. In bezug auf Empfindlichkeit gegen Stoß und Reibung verhält sie sich keineswegs erheblich günstiger als Nitroglycerin und teilt auch sonst dessen Eigenschaften, insbesondere die leichte Gefrierbarkeit, welche das Gurdynamit eines seiner besten Vorzüge, der Plastizität und Schmiegsamkeit an die Bohrlochwandung, beraubt und ferner dessen gute Initiierbarkeit in Frage stellt.

Tabelle 18. Zusammensetzung einiger typischer Dynamite (unter Ausschluß der schlagwettersicheren).

Bezeichnung	Nitroglycerin; Dinitroglycerin; Chlordinitroglycerin	Kieselgur; Talkum	Kollodiumwolle	Holzmehl; Pflanzenmehl	Kalisalpeter	Natronsalpeter	Ammonsalpeter	Nitrokörper; flüssige Kohlenwasserstoffe	Soda; Kreide; Magnesia; Magnesiumcarbonat	Verschiedenes	Bemerkungen
1. Gur- und Cellulosedynamite.											
Gurdynamit I	75	25	—	—	—	—	—	—	—		
" II	72	28[1]	—	—	—	—	—	—	—		[1] 3 Talkum
" III	40	—	—	17	—	42	—	—	1	—	
Dynamit, amerikanisches 1	77	—	—	2	—	1	—	—	20	—	
" " 2	42	—	—	11	—	43,5		—	3,5	—	
" schwer gefrierbares	40[2]	—	—	10	—	50	—	—	—	—	[2] 15 Tetranitrodiglycerin
2. Sprenggelatinen.											
Sprenggelatine, deutsche	92—94	—	6—8	—	—	—	—	—	—	—	
" englische	90—91	—	9—10	—	—	—	—	—	—	—	
" russische	90	—	7	—	—	—	—	3[3]	—	—	[3] Campher
3. Gelatinierte Dynamite.											
Gelatinedynamit 1	61—63,5	—	1,5—4	6—9	—	25—29	—	—	0—2		Die Salpeterarten können ganz oder teilweise durch Perchlorat ersetzt sein.
" 2	56—61	—	4,5—9	3—8	—	25—30	—	0—4	—	—	
" 3	34—39	—	1—6	1—6	—	44—54	—	6—10		—	
" 4	36—39,5	—	0,5—4	1—7	—	40—50	—	—		7—12[4]	
" 5	16—20	—	0,5—2	1—6	—	50—74	—	2—12	—	0—12[4]	[4] Alkalichloride
Gelignit	61,5		3,5	8	27	—	—	—	—	—	
Forcit	64	—	3,5	6,5	—	—	25	—	1	—	
Dynamit O	50	—	2,5	2,5	—	—	44,5	—	—	0,5[5]	[5] Ruß
Belgisches Winterdynamit	60	—	3	8	21	—	—	8[6]	—	—	[6] Nitrobenzol
Gelatinedynamit, schwer gefrierbares	40[7]	—	1,5	1	10	—	47,5	—	—	—	[7] 15% Chlordinitroglycerin

Feuchtigkeit ist dem Gurdynamit schädlich, weil sie das Nitroglycerin daraus verdrängt und in Freiheit setzt; für nasse Bohrlöcher muß man deswegen von der Verwendung des Gurdynamits absehen.

Die Analyse des Gurdynamits erstreckt sich auf Ermittlung seines Gehalts an Feuchtigkeit, Nitroglycerin, alkalischen Zusätzen und Kieselgur, gegebenenfalls auch noch weiteren Saugstoffen. Den Wassergehalt bestimmt man durch Trocknen im Exsiccator bis zur annähernden Gewichtskonstanz. Das trockene Gurdynamit wird dann mit Äther extrahiert, die Extraktionsflüssigkeit vom Äther befreit und gewogen; man erfährt so den Gehalt des Dynamits an Nitroglycerin. Der Gehalt an löslichen alkalischen Zusätzen kann durch Auswaschen des extrahierten Rückstandes mit Wasser ermittelt werden; Kalk und Magnesia werden mit Salzsäure herausgelöst. Das Gewicht des Filters mit dem getrockneten Rückstand nach der Extraktion des Alkalis ergibt den Gehalt an Kieselgur und anderen Saugstoffen nebst mineralischen Färbemitteln. Mit Bezug auf die Frage der chemischen Beständigkeit muß das Gurdynamit die Testprobe mit Jodzink oder Jodkaliumstärkepapier aushalten, wobei man aber nicht das Dynamit selbst, sondern das daraus mit Wasser verdrängte Nitroglycerin prüft.

Obschon die Kieselgur mit Recht als ein vortrefflicher Aufsaugestoff für Sprengöl gilt, der bis heute durch nichts Besseres übertroffen werden konnte, so ist sie doch andererseits nur Ballast, der die Sprengstoffmasse vermehrt,

ohne zu der Explosionswirkung beizutragen und den im Nitroglycerin vorhandenen überschüssigen Sauerstoff auszunutzen. Dieser Umstand im Verein mit dem weiteren, daß brauchbare Gurvorkommen auf wenige Punkte der Erde beschränkt geblieben sind, haben die technische Bedeutung des Gurdynamits zurückgedrängt und Ersatzsprengstoffe ähnlichen Typs ohne Kieselgur in den Vordergrund gebracht. Indem man die chemisch nicht wirksame Gur durch verbrennliche poröse Substanzen ersetzte, Salpeter hinzufügte, auch mit dem Nitroglyceringehalt bedeutend herabging, hat man eine Reihe von Dynamitsorten, Mischdynamite genannt (Tabelle 18), geschaffen, die besonders in den Vereinigten Staaten von Nordamerika („Straight Dynamites“) umfangreiche Anwendung zu den verschiedensten Kulturzwecken gefunden haben. Manche hierhergehörige Dynamite besitzen die für die Verwendung in Kohlengruben wertvolle Eigenschaft, in den üblichen Mengen des Gebrauchs schlagende Wetter nicht zu entzünden, und werden deshalb zu den schlagwettersicheren Sprengstoffen (Kapitel 10, S. 782) gerechnet.

Alle diese Dynamite sind lockere, etwas fettige Pulver, die ausschließlich in Gestalt von Patronen zur Anwendung kommen. Das zur Umhüllung dienende Paraffinpapier darf, sofern der zum Festhalten des Sprengöls gewählte Saugstoff den Anforderungen entspricht, an der Außenseite keine, an der Innenseite nur geringe Fettspuren zeigen. Trotz der wasserdichten Verpackung ziehen die Patronen allmählich Feuchtigkeit an und müssen deshalb möglichst bald nach der Fabrikation verbraucht werden.

2. Sprenggelatine.

In Verfolg seiner Versuche, für Nitroglycerin geeignete Aufsaugemittel zu finden, machte NOBEL die Entdeckung, daß schon geringe Mengen einer auf bestimmte Weise gewonnenen Nitrocellulose genügen, um das flüssige Nitroglycerin in eine Masse von gelatineartiger Beschaffenheit überzuführen, welche weit kräftiger als Gurdynamit wirkt, unvergaste Rückstände nicht hinterläßt und kein Nitroglycerin bei Zutritt von Feuchtigkeit abscheidet. Dieses Präparat war die Sprenggelatine. Sie besteht aus 90—93% Nitroglycerin und 7—10% Nitrocellulose im Zustand gegenseitiger Lösung, nicht bloß Quellung, wofür unter anderem der Umstand spricht, daß das Gebiet der für den vorliegenden Zweck brauchbaren Kollodiumwollen sehr eng umschrieben ist.

Anfänglich schien die Herstellung einer für Sprenggelatine brauchbaren Kollodiumwolle keine Schwierigkeiten zu bieten. Nach dem *D. R. P.* 4829 soll eine geeignete Nitrocellulose durch Einwirkung eines Säuregemisches von gleichen Teilen Salpetersäure von *D* 1,44 und Schwefelsäure von *D* 1,835 auf trockene Baumwolle gewonnen werden. Bald indessen machte man die Erfahrung, daß die vom Erfinder angegebenen Bedingungen zur Herstellung einer für Sprenggelatine brauchbaren Kollodiumwolle nicht immer ausreichend sind, um das gewünschte Produkt zu erzielen. Die Beschaffenheit der zu nitrierenden Baumwolle, die Nitrieroperation selbst, das Reinigungsverfahren, dem die noch unstabile nitrierte Baumwolle unterzogen werden muß, und noch manches andere können das Gelatiniervermögen der Nitrocellulose gegenüber Nitroglycerin teils im günstigen, teils aber auch im ungünstigen Sinne beeinflussen.

Über die wesentlichen Bedingungen eines guten Gelingens der Fabrikation von bester „Dynamitkollodiumwolle“ ist man jetzt im allgemeinen unterrichtet. Eine möglichst wenig von Säuren, Alkalien, Bleichmitteln angegriffene, im übrigen von Verunreinigungen gut befreite Rohbaumwolle verdient den Vorzug als Ausgangsmaterial; auch die ersten Reinigungsabfälle von Rohbaumwolle, ferner Abgänge der Trikotagenfabrikation haben sich als brauchbar erwiesen. Stark gebleichte Baumwolle dagegen sowie Zellstoff gelten als ungeeignet zur Fabrikation gut gelatinierender Kollodiumwolle.

An Stelle der im obengenannten Patent empfohlenen Säureverhältnisse verwendet man jetzt eine Nitriersäure von der ungefähren Zusammensetzung 60% H_2SO_4, 25% HNO_3, 15% H_2O. Diese Zusammensetzung kann nicht als feststehend angesehen werden; sie richtet sich vielmehr nach der Beschaffenheit der Baumwolle sowie den sonstigen Arbeitsbedingungen und muß daher häufig von dem Ausfall einer Probenitrierung abhängig gemacht werden. Man hat zuweilen Baumwolle unter Händen, die erst bei 15,5 oder 16% Wassergehalt der Nitriersäure gut gelatinierende Nitrocellulose liefert; für andere Sorten wiederum muß man mit dem Wassergehalt der Nitriersäure bis auf 14,5% heruntergehen. Auch hat man die Beobachtung gemacht, daß wiederholt zur Nitrierung benutzte Mischsäure sicherer zu brauchbarer Dynamitkollodiumwolle führt als völlig frische Nitriersäure gleicher analytischer Zusammensetzung.

Über das geeignetste Verhältnis von Baumwolle zu Nitriersäure macht die obengenannte Patentschrift keine Angaben, obwohl die Zusammensetzung der Mischsäure nach beendigter Nitrierung notwendig davon berührt werden muß, also auch die chemische Zusammensetzung der erzeugten Kollodiumwolle. In der Technik schwankt dieses Verhältnis sehr erheblich, etwa zwischen 1:25 und 1:60. Wenngleich ein großes Säureverhältnis, wie schon unter Nitrocellulose (Kapitel 6, S. 761) erwähnt, eher eine gleichmäßige Nitrierung gewährleistet als ein kleines Verhältnis, so wird dessenungeachtet einem kleinen Säureverhältnis von 1:25 oder 1:30 nachgerühmt, daß es gerade für die Herstellung gut gelatinierender Kollodiumwolle den Vorzug verdiene.

Was die Höhe der Nitriertemperatur anlangt, so mißt man ihr hinsichtlich Gelatinierfähigkeit der erzeugten Kollodiumwolle eine große Bedeutung bei. Die kalte Jahreszeit soll für die Herstellung bestgelatinierender Nitrocellulose besonders geeignet sein; indessen wird in manchen Fabriken auch in den Sommermonaten und bei Temperaturen von 30—40° regelmäßig Dynamitkollodiumwolle tadelloser Gelatinierfähigkeit erzeugt.

Unter den Maßnahmen, welche nach beendigter Nitrierung die Gelatinierfähigkeit der Dynamitkollodiumwolle beeinflussen können, sind in erster Linie die Beseitigung der Säurereste sowie das Stabilisierungsverfahren zu nennen. Wie schon bei früherer Gelegenheit betont wurde, sind diese beiden Maßnahmen keineswegs identisch, da es sich bei dem Stabilisierungsverfahren nicht nur um Auswaschen der letzten Säurespuren, sondern in der Regel auch um Entfernung unbeständiger Nitrierungsprodukte handelt. Nitrocellulosen, welche nach der Nitrierung eine nicht sehr gründliche Waschung erfahren haben, erleiden Veränderungen und büßen schon nach kurzer Zeit die Fähigkeit ein, Nitroglycerin festzuhalten, während gut gereinigte ihr ursprüngliches Gelatiniervermögen voll bewahren. Ebenso kann gut gelatinierende Kollodiumwolle verdorben werden, wenn sie behufs Stabilisierung hohen Temperaturen ausgesetzt wird. Man geht daher mit der Temperatur der heißen Wäschen nicht über 60° hinaus oder wendet ein kurzes Dämpfen an, welch letzteres Verfahren allerdings dem Einwurf ausgesetzt ist, daß es ungleichmäßig wirke.

Behufs Prüfung der Dynamitkollodiumwolle auf Gelatinierfähigkeit mit Nitroglycerin vermischt man 0,2 *g* der getrockneten Nitrocellulose mit 10 *g* trockenem Nitroglycerin in einem Porzellanschälchen mittels eines Holzspatels und setzt das Schälchen auf ein Wasserbad, welches so weit mit Wasser von 70° gefüllt ist, daß der Boden des Schälchens in das Wasser eintaucht. Nach Ablauf von 3' wird das Schälchen vom Wasserbad abgehoben, die dünnflüssige Mischung gut durchgerührt und weitere 10' auf dem Wasserbad erwärmt. Ist auch diese Zeit verflossen, dann setzt man das Schälchen auf kaltes Wasser von 15° und läßt $^1/_4$ h abkühlen. Gut gelatiniertes Nitroglycerin muß sich mit Hilfe des Spatels aus der Porzellanschale als eine fest zusammenhängende, sich nicht wesentlich deformierende Masse abheben lassen.

Für die Herstellung von Sprenggelatine in großem Maßstabe bringt man die Kollodiumwolle, welche in der Regel zunächst getrocknet wird, in rechteckige Pfannen aus Kupfer, die einen Doppelmantel besitzen und mit Hilfe von warmem Wasser auf eine Temperatur von 60—70° geheizt werden können (Abb. 387, s. auch *Journ.*

Soc. chem. Ind. **9**, 265 [1890]). Man gießt das Nitroglycerin dazu, rührt mit einer hölzernen Schaufel um, bis die Masse innig vermischt ist, und erwärmt. Um nun der Masse eine gleichförmige gelatinöse Beschaffenheit zu geben, wird sie samt der Pfanne *P* unter ein Knetwerk *R* geschoben. Dann wird die Pfanne nebst Inhalt in die Höhe gehoben (mittels *H*), bis die Rührflügel des Knetwerks in die Masse eingreifen, und der Inhalt der Pfanne hierauf $^{1}/_{2}{}^{h}$ geknetet. Die Knetmasse wird alsdann gesenkt, erkalten gelassen und in der Wurstpresse zu Patronen geformt.

Ein Übelstand bei dieser Art der Arbeit liegt in dem vorgängigen Trocknen der Kollodiumwolle. Man kann ihn umgehen und direkt feuchte Nitrocellulose verwenden, indem man nach *D. R. P.* 172 651 die feuchte Nitrocellulose mit geringen Mengen Leim, Dextrin, Stärke oder ähnlichen, in Wasser quellbaren Substanzen versetzt und erst dann die Gelatinierung des Sprengöls vornimmt, nachdem jene die Feuchtigkeit der Nitrocellulose gebunden haben.

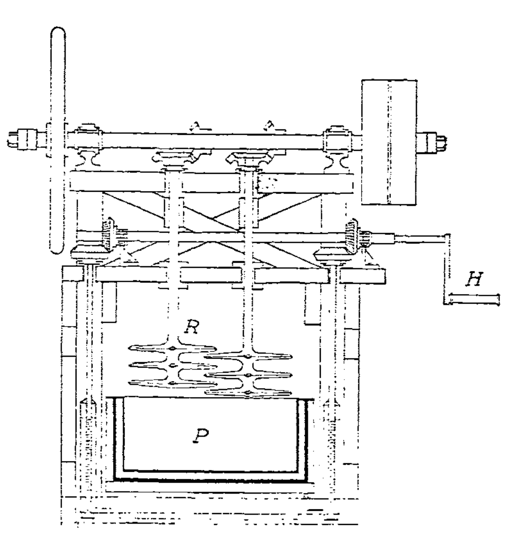


Abb. 387. Mischapparat für die Herstellung von Sprenggelatine.

Sprenggelatine ist eines der kräftigsten Sprengmittel und deshalb zur Bewältigung sehr fester, zäher Widerstände besonders geeignet. Gegen Stoß und Reibung ist die gelatinöse Masse beträchtlich weniger empfindlich als Gurdynamit; ein Zusatz von wenigen Prozenten Campher oder Centralit, welch letzterer zur Beschleunigung der Gelatinierung empfohlen worden ist (*E. P.* 126 056), kann sogar fast völlige Unempfindlichkeit, selbst gegen Sprengkapselwirkung, herbeiführen. Ihre Dichte schwankt, je nach der Menge miteingekneteter Luft, zwischen 1,4 und 1,6. Bei längerem Lagern entweicht ein Teil dieser Luft, wobei die anfänglich weißliche Masse ein glasiges Ansehen gewinnt und zugleich an Sprengkraft und Detonationsgeschwindigkeit einbüßt. (*Chem-Ztg.* **37**, 213 [1913]). Im Bergbau hat die Sprenggelatine den gelatinierten Dynamiten weichen müssen, da sie wegen ihrer federnden Beschaffenheit den Bohrlochraum nicht ausfüllt und überdies in unerwünschter Weise zermalmend wirkt. Aber die eigenartige Bindungsform zwischen Nitroglycerin und Nitrocellulose, welche die Sprenggelatine kennzeichnet, kehrt auch in den gelatinierten Dynamiten wieder.

Die Analyse der Sprenggelatine erfolgt im wesentlichen gleich derjenigen der gelatinierten Dynamite (s. u.).

3. Gelatinierte Dynamite.

Von sämtlichen nitroglycerinhaltigen Sprengmitteln ist das Gelatinedynamit mit seinen Abarten (Tabelle 18) gegenwärtig das wichtigste. Die bequeme Handhabung, gute Arbeitsleistung, fast überall gleiche Verwendung und nicht zum wenigsten Billigkeit haben dem Gelatinedynamit diesen Vorzug verschafft. Die letzterwähnte Eigenschaft ist eine Folge des hohen Gehalts der Gelatinedynamite an wohlfeilem Zumischpulver, bestehend aus Salpeterarten, Pflanzenmehlen, aromatischen Nitroverbindungen, Chloriden, denen noch andere indifferente, besonders färbende Stoffe zugesetzt sein können. Der Bezeichnung entsprechend, ist das Nitroglycerin im Gelatinedynamit mit Kollodiumwolle gelatiniert und deshalb sicherer vor Ausschwitzen geschützt, als dies durch das zugesetzte Zumischpulver allein geschehen könnte. Als Grundformen der Gelatinedynamite kann man die Zusammensetzungen ansehen: 65% gelatiniertes Nitroglycerin, 35% Zumischpulver und 40%

gelatiniertes Nitroglycerin, 60% Zumischpulver. Hauptsächlich für den Bedarf der englischen Bergwerke werden die Gelignite mit 54—64% Nitroglycerin, 3—6% Kollodiumwolle, 24—34% Kaliumnitrat, 6—10% Holzmehl hergestellt. Besonders kräftige Gelatinedynamite gewinnt man durch Kombination von gelatiniertem Nitroglycerin mit Ammonsalpeter; so besteht der Sprengstoff Forcit aus 64% Nitroglycerin, 3,5% Kollodiumwolle, 25% Ammonsalpeter, 6,5% Holzmehl, 1% Magnesia.

Zur Herstellung von Gelatinedynamit wird zunächst Nitroglycerin mit der erforderlichen Menge Kollodiumwolle gemischt und dann nebst dem wohlgetrockneten Zumischpulver, welches eine innige Mischung der übrigen Bestandteile darstellt, in Knetmaschinen sorgfältig durchgearbeitet. Die Patronierung erfolgt in gleicher Weise wie bei Gurdynamit. Da Gelatinedynamit, zumal wenn es hygroskopische Salpeterarten enthält, gegen Feuchtigkeit nicht unempfindlich ist, so kommt es sofort in eine wasserdichte Umhüllung aus paraffiniertem Papier.

Schwankend wie die Zusammensetzung sind auch die physikalischen Eigenschaften des Gelatinedynamits, namentlich seine D (1,2—1,8), Konsistenz und Bildsamkeit. Die Empfindlichkeit gegen Stoß und Schlag ist im allgemeinen geringer als bei Sprenggelatine und Gurdynamit; doch sind auch hier die Verhältnisse sehr wechselnd, da schon der Feuchtigkeitsgehalt des Zumischpulvers beträchtlichen Einfluß auf die Stoßempfindlichkeit ausübt. Größere Mengen des in Rede stehenden Sprengstoffs brennen meist ohne Detonation ab. Gelatinedynamit ist im allgemeinen gefrierbar und wird im Winter hart. Um diesem Übelstand zu begegnen, verwendet man an Stelle des reinen Nitroglycerins ein Sprengöl mit gänzlichem oder teilweisem Ersatz des Nitroglycerins durch nitrierte Chlorhydrine, Dinitroglycerin, Tetranitrodiglycerin, Nitroglykol und gewinnt auf diesem Wege schwer gefrierbare Dynamite.

Behufs analytischer Untersuchung von Gelatinedynamit schneidet man an verschiedenen Stellen der Patrone mit einem scharfen Hornspatel dünne Scheiben heraus und trocknet hievon 20 *g* über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz. Die getrocknete Masse wird mit wasserfreiem Äther, dem man 5% Chloroform hinzufügt, extrahiert. Das Nitroglycerin und der ausgezogene Rückstand werden von Äther befreit und beide nach dem Trocknen gewogen. Das trockene Filter, auf dem sich Kollodiumwolle und Zumischpulver befinden, wird mit Äther-Alkohol (2 : 1) extrahiert. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad eingedampft, getrocknet und gewogen. Die nach der Behandlung mit Äther-Alkohol verbleibende Masse wird ebenfalls getrocknet und gewogen. Kalisalpeter und andere Salpeterarten werden mit heißem Wasser ausgezogen. Der Rest auf dem Filter ist Holzmehl nebst anderen wasserunlöslichen Substanzen. Soda wird im wässerigen Auszug gefunden und titriert. Magnesia, Kreide werden dem Holzmehl mit Salzsäure entzogen. Eingehende Mitteilungen über die zweckmäßigste Art der Analyse der verschiedenen Dynamite finden sich in Bureau of Mines, Bull. 51, 1 [1913] und über die quantitative Trennung des Nitroglycerins von Nitrokörpern in *Journ. Amer. chem. Soc.* 35, 1173 [1913].

Wie bei allen Sprengstoffen, so spielt auch beim Gelatinedynamit die Frage seiner Haltbarkeit und Transportfähigkeit eine wichtige Rolle. Um Gelatinedynamit auf chemische Beständigkeit zu untersuchen, knetet man 1 Tl. mit 2 Tl. Talkum in einer Reibschale mit Holzpistill zu einer gleichmäßigen Masse und prüft davon etwa 3 *g* in der üblichen Weise mit Jodzinkstärkepapier bei 80°. Die weitere Prüfung erstreckt sich auf sein Verhalten bei der Lagerung von Patronen bei höherer Temperatur. Es dürfen bei 40° 5 Tage gelagerte Patronen kein Nitroglycerin ausschwitzen, und sie müssen nach dem Erkalten die ursprüngliche Beschaffenheit haben. Lagert man die Patronen 48 h lang bei 75°, dann dürfen keine roten Dämpfe auftreten; man erfährt so, daß zwischen den Bestandteilen des Sprengstoffs keine in Betracht kommende chemische Reaktion stattfindet. Zu den praktisch bedeutungsvollen Feststellungen gehört auch die, daß das Gelatinedynamit nicht zur Entmischung beim Transport neige. Man schüttelt 100 *g* des Sprengstoffs in einer trockenen, weithalsigen Flasche von 150 cm^3 Rauminhalt 5 h lang auf einen etwa 150mal in der Minute hin- und hergehenden Schlitten und untersucht sorgfältig das Aussehen des von der zerbröckelten Masse etwa abgestoßenen Pulvers.

Gelatinedynamit, wie überhaupt jedes Dynamit, gegen dessen Haltbarkeit begründeter Verdacht vorliegt, wird am besten vernichtet. Wasser ist in keinem Fall geeignet, da es das Nitroglycerin in Freiheit setzt und dieses noch nachträglich Unheil anrichten kann. Kleine Mengen Dynamit schiebt man brockenweise in offenes Feuer; ganze Patronen befreit man zunächst von ihrer Papierumhüllung, legt sie mit den Enden aneinander und zündet die erste Patrone mittels Zündschnur an. Da mit der Möglichkeit einer Explosion der Masse zu rechnen ist, hat man sich in angemessene Entfernung zurückzuziehen. Nitroglycerin für sich allein wird am zweckmäßigsten durch Behandlung mit alkoholischer Natronlauge zerstört.

Die Verwendung der Dynamite zu Sprengarbeiten aller Art ist umfangreich. Wo die Handarbeit sehr teuer ist, finden die Dynamite nicht nur im Bergwerksbetrieb und für militärische Zwecke sowie bei Straßen- und Tunnelbauten Anwendung, sondern auch in der Land- und Forstwirtschaft zur Urbarmachung des Bodens, beispielsweise für das Ausroden von Baumstämmen oder selbst ganzer Bäume, für die Beseitigung schwerer Findlinge, beim Ziehen von Gräben u. s. w.

Kapitel 9. *Ammonsalpetersprengstoffe und schwarzpulverähnliche Mischungen.*

1. Ammonsalpetersprengstoffe.

Das Ammonnitrat, $NH_4 \cdot NO_3$, der Hauptbestandteil der Ammonsalpetersprengstoffe, ist zwar an sich detonationsfähig, aber in so geringem Grade sensibel, daß es zur Entfaltung jener Eigenschaft überaus kräftiger Initialimpulse bedarf. Es wird in der Technik durch Umsetzung von Chilesalpeter mit Ammoniumsulfat oder auch durch Neutralisieren verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation gewonnen (vgl. Bd. **I**, 435). Es löst sich leicht in Wasser unter Volumzunahme und Wärmeabsorption, besitzt aber daneben den für Explosivstoffe schwerwiegenden Nachteil, sehr hygroskopisch zu sein. Ammonnitrat löst sich auch in Aceton sowie kochendem Alkohol, nicht aber in Äther oder Chloroform. Es tritt in 4 krystallisierten Modifikationen auf, deren Umwandlungspunkte bei 125^0, 84^0 und 34^0 liegen. Die D der bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Modifikation ist $1{,}70^0$. Bei langsamem Erwärmen schmilzt Ammonnitrat zunächst bei etwa 150^0 zu einer klaren Flüssigkeit, zersetzt sich aber bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung. Durch vorsichtiges Erhitzen kann man es auch sublimiert erhalten, anscheinend ohne Dissoziation. Plötzliches Erhitzen kann Explosion herbeiführen, gemäß der Gleichung: $NH_4 \cdot NO_3 = N_2O + 2\,H_2O$. Bei sehr intensiver Wärmezufuhr unter Mitwirkung hohen Druckes oder unter dem Einfluß einer kräftigen Sprengkapsel ist Ammonnitrat imstande zu detonieren, wodurch bewiesen wird, daß diese für sich allein harmlose Substanz sehr wohl als selbständiges Sprengmittel dienen könnte. Für die praktische Verwendung ergibt sich indessen die Notwendigkeit, das Ammonnitrat mit brennbaren Substanzen oder anderen Explosivstoffen zu mischen, wodurch seine Detonierbarkeit wesentlich erleichtert und auch der Überschuß an Sauerstoff beim Detonieren nach der Gleichung: $2\,NH_4 \cdot NO_3 = 2\,N_2 + 4\,H_2O + O_2$ nutzbar gemacht wird.

Die unter Ausschluß stoßempfindlicher oder sonst leicht zersetzlicher Substanzen hergestellten Ammonsalpetersprengstoffe besitzen in hohem Grade den Vorteil der Handhabungssicherheit und, bei geeigneter Wahl der Zusatzstoffe, auch die Eigenschaft, schlagende Wetter sowie Aufwirbelungen von Kohlenstaub unter den Bedingungen des Gebrauches nicht zu zünden, weshalb sie im Kohlenbergbau weite Verbreitung gefunden haben (s. Kapitel 10). Manche Zusätze haben lediglich den Zweck, die große Hygroskopizität des Ammonnitrats zu vermindern, indem durch den Fabrikationsgang dafür gesorgt wird, daß im fertigen Sprengstoff jedes Korn Ammonnitrat von einer für Feuchtigkeit schwer durchlässigen Hülle umgeben ist. Da aber die Sprengkraft der Ammonsalpetersprengstoffe ohnehin nicht sehr groß ist, sieht man sich unter Umständen dazu genötigt, kräftigere Sprengstoffe hinzuzufügen, und gewinnt auf diese Weise Mischungen, die sich in der Zusammensetzung wie in ihrem Charakter den Dynamiten nähern. Als Ammonsalpetersprengstoffe im engeren Sinn bezeichnet man daher nur solche Sprengstoffe, die als vorwiegenden Bestandteil Ammonnitrat enthalten und außerdem brennbare Substanzen organischer Natur, wie Kohle, Pech, Harze, Cellulose, Mehl, einschließlich der aromatischen, zum Teil an sich explosiblen Nitrokörper, oder auch Verbindungen anorganischer Natur wie Nitrate, Chloride, Sulfate, von Stoffen dagegen, deren Zusatz die Gefährlichkeit der Mischung erhöht, wie Nitroglycerin oder Nitrocellulose,

nur sehr beschränkte Mengen, chlorsaure Salze aus diesem Grunde überhaupt nicht. Zusätze, welche den Schmelzpunkt des Ammonsalpeters erniedrigen, wie Wasser, krystallwasserhaltige Salze, haben besonders im Weltkriege zwecks Herstellung gießbarer Ammonsalpetermischungen Verwendung gefunden (Tabelle 19).

Die Erzeugung der Ammonsalpetersprengstoffe erfolgt durch Vermahlen der einzelnen Bestandteile unter geheizten Kollergängen und nachheriges Vermengen in Mengtrommeln. Die Mischung wird bei 60° getrocknet und gesiebt. Für die Vereinigung der verschiedenen Komponenten zur Erzielung eines bestimmten Präparats von festgelegten Eigenschaften ist es keineswegs gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Mischung geschieht; denn die Detonationsfähigkeit ist nicht nur von der Art und Menge der Komponenten abhängig, sondern auch von dem Grade ihrer Berührung untereinander, von dem Umstande, daß der Sauerstoffträger mit dem Kohlenstoffträger verkittet ist oder daß beide als lose Pulver für sich daliegen, und ähnlichem. Zur Herstellung des aus 80% Ammonnitrat, 12% Trinitrotoluol, 4% Mehl,

Tabelle 19. Zusammensetzung einiger Ammonsalpetersprengstoffe und schwarzpulverähnlichen Mischungen (unter Ausschluß der schlagwettersicheren).

Bezeichnung	Ammonsalpeter	Kalisalpeter	Natronsalpeter	Nitroglycerin, Chlordinitroglycerin (gelatiniert)	Kollodiumwolle	Nitrokörper	Holzmehl, Getreidemehl	Kohle, Ruß, Pech	Schwefel	Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat
1. Ammonsalpetersprengstoffe.										
Favier	95,5	—	—	—	—	4,5[1]	—	—	—	—
Gesteins-Roburit	65	15	—	—	—	15	4,5	—	—	0,5
Donarit	80	—	—	4	—	12[2]	4	—	—	—
Ammoncarbonit	82	10	—	4	—	—	4	—	—	—
Deutsche Geschoßfüllung	65	—	12	—	—	20[2]	—	—	—	3[3]
Amatol	80	—	—	—	—	20[2]	—	—	—	—
Perdit	72	10[4]	—	—	—	15[5]	3	—	—	—
2. Schwarzpulverähnliche Mischungen.										
Sprengsalpeter	—	—	75	—	—	—	—	15	10	—
Petroklastit, Haloklastit	—	5	70	—	—	—	—	15[6]	10	—
Cahücit	—	70	—	—	—	—	10	8	12	—
Weißpulver (Raschit)[7]	—	—	65	—	—	—	—	—	—	—
Judson	—	—	64	5	—	—	—	15	16	—

[1] Trinitronaphthalin. — [2] Trinitrotoluol. — [3] Natriumacetat. — [4] Kaliumperchlorat. — [5] Flüssiges Dinitrotoluol. — [6] Pech. — [7] 35 kresolsulfosaures Natrium.

3,8% Nitroglycerin, letzteres gelatiniert mit 0,2% Kollodiumwolle, bestehenden Donarits wird das getrocknete, fein gepulverte Ammonnitrat nebst dem Trinitrotoluol und Mehl auf tellerförmige durch Dampf auf 80—90° erwärmte Mischpfannen gebracht und hier, behufs Verkleisterung des Mehls, mit Wasser vermengt. Durch ein mit Schaufeln und Walzen versehenes Rührwerk wird die innige Mischung bewirkt und diese Bearbeitung so lange fortgesetzt, bis daraus ein völlig trockenes Pulver hervorgeht. Diesem Pulver wird nunmehr das für sich gelatinierte Nitroglycerin in einer Mischmaschine zugesetzt, welche die gleichmäßige Durchmischung bis zur Bildung einer homogenen Masse vollzieht.

Die Ammonsalpetersprengstoffe bilden gelbliche oder bräunliche, etwas plastische Pulver, die nach einiger Zeit infolge Feuchtigkeitsanziehung ziemlich hart zusammenbacken und vor dem Gebrauch durch Rollen oder Drücken wieder in Pulverform gebracht werden müssen, um anstandslos zu detonieren. Sie sind gegen mechanische Einwirkungen nur in sehr geringem Grade empfindlich und brennen selbst in größeren Mengen ohne Detonation ab; man bezeichnet sie deswegen auch kurzweg

als „Sicherheitssprengstoffe". Dagegen haben sie den Nachteil geringer *D* von etwa 0,9 und bedürfen verhältnismäßig großer Bohrlöcher. Auch ihre Sprengwirkung ist geringer als die der Dynamite; sie können daher in härterem Gestein nur selten, wohl aber in der Kohle mit Vorteil verwendet werden. Ferner haben sie den Nachteil, nicht genügend plastisch zu sein.

Um diesem Übelstand unzureichender Bildsamkeit zu begegnen, hat man unter Verwendung des an sich explosiblen, aber sehr wenig empfindlichen Chlordinitroglycerins plastische Ammonsalpetersprengstoffe hergestellt, welche die Stärke der Gelatinedynamite mit der Handhabungssicherheit der reinen Ammonsalpetersprengstoffe verbinden. Ein beim Schachtabteufen nach dem Gefrierverfahren und anderen Gesteinsarbeiten, wo Bildsamkeit während der kälteren Jahreszeit erwünscht ist, viel benutzter Sprengstoff ist Gelatineastralit der Zusammensetzung: 60% eines Gemisches von Ammonsalpeter, Natronsalpeter und Holzmehl, 30% gelatiniertes Chlordinitroglycerin einschließlich Nitroglycerin, 10% eines Gemisches Di- und Trinitrotoluol.

Als einen weit schwereren Mangel dieser Sprengstoffgattung empfindet man, daß schon infolge geringfügiger Änderungen in der Zusammensetzung, etwa durch Anziehung von Feuchtigkeit, oder von Strukturänderungen, wie sie abwechselnde Erwärmung und Abkühlung herbeiführen, deren Detonationsfähigkeit nachläßt und ein Teil des Sprengstoffs im Bohrloch zurückbleibt. Zugleich treten gesundheitsschädliche Schwaden auf, namentlich bei Ammonsalpetersprengstoffen, welche Nitrobenzol oder Nitronaphthalin und verwandte Substanzen enthalten. Durch allgemeine Einführung kräftigerer Sprengkapseln ist es gelungen, den hieraus entspringenden bedenklichen Folgen vorzubeugen.

Angesichts der Mannigfaltigkeit der Bestandteile in Ammonsalpetersprengstoffen läßt sich für den Gang der analytischen Untersuchung keine allgemeine Vorschrift geben. Handelt es sich um die Zerlegung eines einfach zusammengesetzten Sprengmittels, z. B. des Dahmenits A, so löst man 25 *g* davon in 250 *cm*³ Wasser, filtriert und wägt das Unlösliche im lufttrockenen Zustand. Im vorliegenden Fall ist dies Naphthalin. In einem aliquoten Teil des in Wasser Löslichen wird das Kaliumbichromat titrimetrisch ermittelt. Das Ammonnitrat kann auch direkt bestimmt werden, indem man einen aliquoten Teil der Lösung eindampft, wägt, das Ammonnitrat durch vorsichtiges Erhitzen auf etwa 200° verflüchtigt und das Zurückgebliebene wieder wägt.

Die Verwendung der Ammonsalpetersprengstoffe ist sehr vielseitig, nicht nur in schlagwetterführenden Kohlengruben (Kapitel 10), sondern auch in Erz- und Salzgruben, in Steinbrüchen, Ziegeleien, zur Wurzelrodung, bei Wegebauten und Aufforstungen; im Weltkriege dienten diese Sprengstoffe auch als Geschoßfüllung.

2. Schwarzpulverähnliche Mischungen.

Die hier zu besprechenden schwarzpulverähnlichen Mischungen haben meist nicht Schwarzpulver, sondern Ammonsalpetersprengstoffe zum Vorbild und treten in der Praxis vielfach an deren Stelle. Auch reihen sie sich letzteren insofern an, als ihr Hauptbestandteil, das Natriumnitrat, ebenfalls zu den hygroskopischen Salzen gehört und damit die Notwendigkeit gegeben ist, die Patronen in ähnlicher Weise gegen Verderben zu schützen. Hinsichtlich der Handhabungssicherheit genießen sie nicht den gleichen Vorzug, da sie leichter brennbar sind und zum Teil schon ohne Mithilfe einer Sprengkapsel explodieren können.

Als Typus dieser Sprengstoffgruppe sei der Sprengsalpeter angeführt, ein in den Gruben häufig benutztes, in seiner Zusammensetzung dem Schwarzpulver entsprechend gebautes Gemisch aus 75% Natronsalpeter, 15% Kohle, 10% Schwefel. Der hierfür geeignete Natronsalpeter muß möglichst frei von Chloriden des Magnesiums und Calciums sein, da schon geringe Mengen dieser Salze seine Hygroskopizität bedeutend erhöhen. Als Kohlenstoffkomponente dient nicht die leicht entzündliche Holzkohle, wie zur Herstellung von Schwarzpulver, sondern fein gepulverte Steinkohle oder Braunkohle. In dieser Beschaffenheit ist der Sprengsalpeter gegen Stoß, Schlag und Reibung wie auch gegen die Einwirkung einer Flamme oder detonierenden

Knallquecksilbers weit weniger empfindlich als das Schwarzpulver. Dem Sprengsalpeter ähnlich sind Petroklastit und Haloklastit, ein fest gepreßtes Gemenge von 69% Natronsalpeter, 5% Kalisalpeter, 10% Schwefel, 15% Steinkohlenpech, 1% Kaliumdichromat. Beide Sprengstoffe werden in großen Mengen beim Abbau von Kohle, Salz, Minette, auch in Steinbrüchen verbraucht.

Zur Herstellung solcher Sprengstoffe, insbesondere des Sprengsalpeters, erwärmt man das Gemenge von Natriumnitrat, Kohle und Schwefel bis zum Schmelzpunkt des letzteren und preßt es dann, wodurch eine gegen Feuchtigkeit verhältnismäßig wenig empfindliche Masse gewonnen wird. Man körnt diese und preßt sie abermals zu Zylindern mit zentralem Kanal, welche wie Schwarzpulver durch Zündschnur gezündet werden.

Völlig abweichend hiervon ist die Darstellungsweise des Weißpulvers (Raschits), einer homogenen Mischung von z. B. 65% Natronsalpeter mit 35% kresolsulfosaurem Natrium. Da beide Salze wasserlöslich sind, liegt keine Notwendigkeit vor, sie trocken zu mischen; man verfährt vielmehr in der Weise, daß man ihre wässerige Lösung in dünner Schicht auf eine sich drehende, durch Innendampf über 100° erhitzte Walze laufen läßt. Während des Weiterdrehens der Walze trocknet die Lösung auf ihrer Oberfläche ein und hinterläßt eine dünne Schicht des trockenen Rückstandes. Hierbei scheiden sich beide Salze rasch und in homogener Mischung auf der Walze ab. Durch diese Art der Darstellung eines Sprengstoffs wird jedes Gefahrenmoment ausgeschlossen, zumal da die Sprengstoffmasse in dem Grade, wie sie sich bildet, von dem geheizten Apparat entfernt wird.

Behufs Analyse verfährt man bei den schwarzpulverähnlichen Mischungen im wesentlichen ebenso wie bei Schwarzpulver oder den Ammonsalpetersprengstoffen.

Über den Verbrauch an Sprengstoffen dieser Art liegen keine bestimmten Angaben vor; doch ist er sehr groß, schon darum, weil sie die billigsten von allen Explosivstoffen sind und zum Preis von M. 0,50—0,80 je 1 *kg* verkauft werden. Deutschland hat vor dem Weltkriege jährlich 20 Millionen *kg* solcher Sprengstoffe hergestellt, etwa 4mal soviel wie Schwarzpulver.

Kapitel 10. *Wettersprengstoffe.*

Ihrem allgemeinen Charakter nach zu den vorbesprochenen Sprengstofftypen (Kapitel 8 und 9) zählend, haben die hier behandelten Sprengmittel besondere Bedeutung dadurch gewonnen, daß sie als schlagwettersicher gelten und deshalb vorzugsweise für den Gebrauch in Kohlengruben hergestellt werden. Von einem schlagwettersicheren Sprengstoff verlangt man, daß er in den üblichen Grenzen des Gebrauchs die im Kohlenbergwerk auftretenden schlagenden Wetter oder Kohlenstaubaufwirbelungen nicht zünde. Daneben erwartet man von ihm — wie von jedem anderen Sprengmittel — nicht allzu schwere Initiierbarkeit, vollständige Detonationsfähigkeit und gute Übertragbarkeit der Detonation von Patrone zu Patrone. Handhabungssicherheit ist erwünscht, doch nicht Bedingung; obschon viele schlagwettersichere Sprengstoffe zugleich durch große Sicherheit in der Handhabung ausgezeichnet sind, so müssen doch die Begriffe „Schlagwettersicherheit“ und „Handhabungssicherheit“ (S. 779) sorgfältig auseinandergehalten werden.

Schwarzpulver sowie seine Abarten (mit vereinzelten Ausnahmen), ferner Nitroglycerin, Nitrocellulose in allen Modifikationen, die Nitrokörper der aromatischen Reihe, Gurdynamit, Sprenggelatine und viele andere nitroglycerinführende Sprengstoffe sind nicht schlagwettersicher und finden deswegen im Kohlenbergbau nur beschränkte Verwendung. Wenn dennoch das Problem der Herstellung schlagwettersicherer Sprengstoffe bis zu einem gewissen Grade der Lösung gefördert werden konnte, so geschah dies nicht unter Ausschluß jener an sich so wertvollen sprengkräftigen Substanzen, sondern auf dem Wege passender Kombination der-

selben, durch systematische Abänderung und Abstufung ihres chemischen und physikalischen Charakters, sei es durch Mischung, sei es durch Zusatz nichtexplosibler Bestandteile.

Freilich würde es keine Kombination unter den bis jetzt bekannten Substanzen explosibler und nichtexplosibler Art geben, welche die Bedingung hinreichender Schlagwettersicherheit erfüllte, wenn nicht die eigenartige Natur des Schlagwettergases die Aufgabe erleichtert hätte. Dies gilt auch hinsichtlich der den Bergmann bedrohenden Kohlenstaubaufwirbelungen, die an sich nicht entzündbare Mischungen von Grubengas mit Luft gefährlich machen können und im übrigen den explosiblen Gasmischungen an die Seite zu stellen sind. Wie für jedes reaktionsfähige Gasgemenge eine bestimmte obere und untere Grenze des Mischungsverhältnisses mit Luft besteht, zwischen denen Entzündung des Gasgemenges herbeigeführt werden kann, so trifft auch für Methan zu, daß nicht jede Konzentration desselben in Luft entzündlich ist. Methan-Luft-Mischungen mit weniger als 6,2 *Vol.-%* oder mit mehr als 12,7 *Vol.-%* Methan sind nicht explosionsfähig, wenigstens nicht unter Verhältnissen, die für die Schlagwetterfrage eine Rolle spielen. Die Entzündungstemperatur explosibler Methanmischungen mit Luft beträgt etwa 650°, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Methan und Luft bei dieser Temperatur noch so mäßig, daß die Entflammung erst nach etwa 10″ erfolgt. In welch hohem Grade diese Erscheinung der Reaktionsverzögerung gerade das Methan kennzeichnet, lehrt die Tatsache, daß schon ein Zusatz von nur 10% Methan zu entzündlichen Gas-Luft-Gemischen deren Entzündung merklich zu erschweren vermag, während weit beträchtlichere Zusätze unbrennbarer Gase, wie Stickstoff, Kohlensäure, nicht die gleiche Wirkung ausüben. Umgekehrt kann Methan-Luft-Gemischen ein starker Zusatz von entflammbaren Gasen, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, gegeben werden, ohne daß die Eigentümlichkeit der Entzündungsverzögerung gänzlich verschwindet.

Bestände jene Reaktionsverzögerung zwischen Methan und Luftsauerstoff nicht, so würden die Explosionsgase eines detonierenden Sprengstoffs, da sie eine Temperatur von weit über 1000° besitzen, ein von ihnen getroffenes entzündliches Schlagwettergemenge in jedem Fall entflammen. Es ist nach Versuchen französischer Forscher eine Überschreitung der Entzündungstemperatur des Methans um bis zu 1550° zulässig, ohne daß Schlagwetter gezündet werden, sofern die Dauer dieses Vorganges hinreichend kurz gewählt wird, und es dürfen demgemäß in Frankreich nur solche Sprengstoffe im Kohlenbergbau Verwendung finden, deren Explosionstemperatur sich rechnungsmäßig als unter 2200° liegend gibt.

Da Ammonnitrat eine rechnungsmäßige Explosionstemperatur von nur 1230° besitzt, eignet es sich in vorstehendem Sinne besonders gut zur Herstellung von schlagwettersicheren Sprengstoffen, und in der Tat ist es Hauptbestandteil der Ammonite und vieler schlagwettersicherer Dynamite (vgl. Tabelle 20). Als Beispiele von Sprengmitteln, die auf jenem Grundgedanken aufgebaut sind, mögen erwähnt sein die zu den FAVIERschen Sprengstoffen gehörigen Grisounite couche, aus 95% Ammonnitrat, 5% Dinitronaphthalin, mit einer rechnungsmäßigen Explosionstemperatur von 1486°, verwendbar in der Kohle, und Grisounite roche, aus 91,5% Ammonnitrat, 8,5% Dinitronaphthalin, mit der Explosionstemperatur 1890° für den Gebrauch im Kohlengestein. In Deutschland und Belgien, wo man die französische Auffassung von der Bedeutung der rechnungsmäßigen Explosionstemperatur für die Schlagwettersicherheit der Sprengstoffe nicht teilt, rechnet man die genannten beiden Sprengstoffe nicht zu den für den Kohlenbergbau geeigneten, da ihre auf anderem Wege (s. u.) ermittelte Schlagwettersicherheit verhältnismäßig gering ist.

Dennoch wird das Bestreben, den Sprengstoffen für Kohlenbergbau möglichst hohe Schlagwettersicherheit dadurch zu gewährleisten, daß man für eine möglichst niedrige Temperatur der auftretenden Explosionsgase Sorge trägt, auch dort als grundsätzlich richtig angesehen, wo die Ansicht von der entscheidenden Bedeutung der Explosionstemperatur für die Schlagwettersicherheit keine Zustimmung gefunden hat. Die Zusammensetzung unserer wichtigsten schlagwettersicheren Sprengstoffe ist tatsächlich so gewählt, und auch die Bedingungen beim Schuß werden derart getroffen, daß möglichst viel von der durch den Explosionsvorgang verfügbar werdenden Energie zur Arbeitsleistung, sei es chemischer, sei es mechanischer, verbraucht wird und daß möglichst wenig davon als die Temperatur steigernde, schädliche Wärme auftritt. Eine allzu hohe Temperatur der Sprengschußgase wird, soweit der Sprengstoff beteiligt ist, offenbar schon dadurch vermieden, daß dessen Gesamtenergie sich in den Grenzen hält, welche durch die von ihm verlangte Leistungsfähigkeit gezogen werden.

Aber es sind noch zwei weitere Momente in Betracht zu ziehen, die beide für die Frage der Schlagwetterzündung keine geringere Rolle spielen als die Höhe der Explosionstemperatur: der Explosionsdruck und die Detonationsgeschwindigkeit des Sprengstoffs.

Kommt nämlich ein Sprengschuß zur Detonation, so vollzieht sich im Explosionsherd eine plötzliche Drucksteigerung, welche die weitere Umgebung in Mitleidenschaft zieht, indem sich Kompressionswellen vom Bohrloch aus in der Luft oder dem anwesenden Schlagwettergemenge fortpflanzen (vgl. Kapitel 1 unter Explosionsstoß). Durch solche Kompressionswellen hoher Intensität wird die gasförmige Nachbarschaft des Sprengschusses adiabatisch verdichtet und demgemäß stark erhitzt. Jede Vergrößerung der Sprengstoffladung hat eine Verstärkung des von ihr ausgesendeten, von der umgebenden Schlagwettergasmasse aufgenommenen und fortgepflanzten Kompressionsdrucks zur Folge. Je rascher dann noch die Patronenreihe sich in Gas auflöst, je größer also die Detonationsgeschwindigkeit des Sprengstoffs ist, umso höher wird der in der Zeiteinheit auf die umgebende Gasmasse ausgeübte Kompressionsdruck ausfallen.

Unter Berücksichtigung dieser und anderer Momente, in die namentlich Dichte und Durchmesser der Patrone einzubeziehen sind, regelt man die chemische Zusammensetzung des schlagwettersicheren Sprengstoffs in bezug auf

Tabelle 20. Haupttypen von Wettersprengstoffen.

Bezeichnung	Kali-, Natron-, Barytsalpeter	Ammonsalpeter	Nitroglycerin; Dinitroglycerin; Chlordinitroglycerin	Kollodiumwolle; Schießwolle	Nitrokörper	Holzkohle; Schwefel	Holzmehl; Getreidemehl	Kohlenwasserstoffe	Harz; Öle; fettsaure Salze	Soda; Glaubersalz; Bittersalz	Kochsalz; Chlorkalium; Salmiak	Verschiedenes
1. Wetterdynamite.												
Grisoutit	—		44			—	12	—	—	44		
Soda-Wetterdynamit	—		52		—	—	—	—	—	34		14 Kieselgur
NOBEL-ARDEER-Pulver	5	—	33		—		—	—		49		13 ″
2. Ammonite.												
Westfalit	4	91	—		—	—	—	—	5	—	—	
Dahmenit A	—	91	—	—	—	—	—	6,5	—	—	—	2,5 Kaliumbichromat
Wetterdetonit	8	81	4		2	—	1	—	—	—	4	
Wetterfördit	—	75	4		0,75	0,75	2	—		—	18,25	
Wetterlignosit	5	62	4		7	—	4	—	—	—	18	
Wetter-Ammoncahücit	—	64,7	4		8	2	1,3	—		—	20	
3. Carbonite.												
Kohlencarbonit	35	—	25		—	—	8,5	—	—	0,5	—	1,0 Lohmehl
NOBELS Wetterdynamit I	31	—	30		—	—	36	2	—	1	—	
Cosilit	22,3	—	30	—	—	—	40,5	—	—	—	7,2	
4. Gelatinedynamite.												
Gelatinecarbonit	—	47,5	25,3	0,7	—	—	—	—	—	—	25,5	1,0 Glycerinleim
Wettersicheres *Gelatinedynamit* I	4	27	40	1	—	—	12	3,5	12,5	—	—	
Grisoutine	—	69–74	25–30	1	—	—	—	—	—	—	—	
Neu-Nobelit	—	27	25,3	0,7	8	—	10	—	—	—	29	
5. Andere Sprengstoffe.												
Bobbinit	63–65	—	—	—	—	19–21 Kohle, 1–2 Schwefel	7–9	3–4	—	—	—	
Wetterpermonit	—	29,5	6	—	7	—	7	—	—	—	25	24,5 Kaliumperchlorat, 1 Glycerinleim
Densit IV	45,5	18	—	—	19	—	—	—	—	—	17,5	

Explosionswärme, entwickeltes Gasvolumen und Detonationsgeschwindigkeit, vermeidet z. B. die großen Detonationsgeschwindigkeiten von über 3000 *m*/Sek. Während für Gurdynamit, Sprenggelatine, Pikrinsäure und andere, in Kohlengruben für sich allein nicht verwendbare Sprengstoffe Detonationsgeschwindigkeiten von 6000—8000 *m* gemessen werden, erhält man unter vergleichbaren Bedingungen für die im Gebrauch stehenden Typen schlagwettersicherer Sprengstoffe Detonationsgeschwindigkeiten von 2500—3000 *m*. Andererseits hat es sich als nicht ratsam erwiesen, erheblich unter diese Geschwindigkeiten herabzugehen, u. zw. mit Rücksicht auf die Notwendigkeit eines schnellen Explosionsverlaufs; denn sobald die Zeitdauer des Explosionsvorganges wächst, wächst auch die Gefahr der Entzündung des Methan-Luft-Gemenges bei der hohen Temperatur des Sprengschusses. Schwarzpulver beispielsweise, welches wegen seines geringen Kompressionsdrucks sich ausgezeichnet für Kohlengruben eignen sollte, bietet infolge allzu langer Dauer seiner Explosion — die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung von Patrone zu Patrone erreicht höchstens 300 *m*/Sek. — nicht die gewünschte Schlagwettersicherheit. Wenn man in England den Bobbinit, ein schwarzpulverähnliches Gemenge aus 63—65% Kaliumnitrat, 19—21 % Holzkohle, 1—2% Schwefel, 7—9% Reis- oder Maisstärke, 3—4% Paraffin, für den Gebrauch in Kohlengruben zuläßt und damit gute Erfolge erzielt, ungeachtet seiner langen Flammendauer, so dürfte dies weniger seiner geringen Explosionswärme oder anderen glücklichen Kompensationen als den einschränkenden Bedingungen der Verwendung zuzuschreiben sein; im übrigen genügt er nicht den Anforderungen, welche in anderen Ländern an schlagwettersichere Sprengstoffe gestellt werden (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 4, 21 [1909]).

Die Dynamite, welche an sich nicht schlagwettersicher sind, gewinnen diese Eigenschaft bis zu einem gewissen Grade, sobald man ihnen größere Mengen von anorganischen Substanzen einverleibt, welche bei ihrer Zerlegung in einfachere Bestandteile viel Wärme binden. Als wärmeverbrauchende Zusätze sind vorzugsweise krystallwasserhaltige Salze, wie Soda, Magnesiumsulfat, Glaubersalz, Alaun, in Anwendung. Man bezeichnet diese Klasse von Sicherheitssprengstoffen als Wetterdynamite. Es gehört hierher der Grisoutit, bestehend aus 44% Nitroglycerin, 44% Magnesiumsulfat, 12% Holzmehl. Die Explosionswärme dieses Sprengmittels beträgt nur etwa 550 *Cal.*, seine Explosionstemperatur berechnet sich zu 1300°, und die Detonationsgeschwindigkeit übersteigt nicht 3000 *m*/Sek. Daß die Sprengstoffklasse der Wetterdynamite hinsichtlich Schlagwettersicherheit, ungeachtet jener so günstigen Zahlen, zu wünschen übrig läßt, hat seinen Grund hauptsächlich darin, daß eine völlige Zerlegung der beigemengten Salze und eine entsprechende tatsächliche Ermäßigung der entwickelten Wärme nicht stattfindet.

Eine zweite Gruppe von schlagwettersicheren Sprengstoffen, die Ammonite, verdankt ihre Brauchbarkeit für Kohlengruben dem hohen Gehalt an Ammonnitrat sowie dem Umstande, daß, obschon manche Mischungen mit organischen Zusätzen recht beträchtliche Wärmemengen liefern, diese von dem wärmebindenden Wasserdampf, dem die Hauptmenge der Explosionsgase angehört, unschädlich gemacht werden; außerdem ergeben sie mäßigen Explosionsdruck und nicht zu geringe Detonationsgeschwindigkeiten. Als Beispiel eines kräftigen, dabei schlagwettersicheren Ammonits kann der belgische Densit III angeführt werden, bestehend aus 74% Ammonnitrat, 22% Natriumnitrat, 4% Trinitrotoluol. Merklich geringere Schlagwettersicherheit besitzen Densit II aus 62% Ammonnitrat, 30% Kaliumnitrat, 8% Trinitrotoluol, sowie der Westfalit aus 91% Ammonnitrat, 4% Kaliumnitrat, 5% Harz.

Seitdem man die Beobachtung gemacht hat, daß eine Staubwolke von Alkalisalz die Entzündung des Schlagwettergases durch die Sprengschußflamme wesentlich erschwert, ist es üblich geworden, Kochsalz, Chlorkalium und ähnlich wirkende

Salze in erheblichen Mengen den an sich nicht hinreichend schlagwettersicheren Sprengstoffen beizumischen, um ihren Sicherheitsgrad zu steigern. Der Wetterfulmenit z. B. besteht aus 79% Ammonnitrat, 4% Nitrocellulose, 1% Holzkohle, 3% Paraffinöl, 5% Trinitrotoluol und 11% Kochsalz. Der Kochsalzgehalt solcher sprengkräftigen Mischungen steigt zuweilen bis auf 30%, und wenn er auch die Schlagwettersicherheit fördert, so drückt er andererseits die Leistung des Sprengstoffs herunter und erschwert seine vollkommene Detonation.

Während die Schwaden der vorgenannten beiden Klassen schlagwettersicherer Sprengstoffe von brennbaren Gasen, wie Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff, keine oder nur geringe Mengen enthalten, sind in einer dritten Klasse schlagwettersicherer Sprengstoffe, den Carboniten, die sauerstoffabgebenden und verbrennlichen Bestandteile in solchem Mengenverhältnis miteinander gemischt, daß die Verbrennung während der Detonation nicht vollkommen ist, vielmehr auf Zwischenstufen stehen bleibt und dementsprechend weniger Wärme freimacht als bei völliger Oxydation der Bestandteile. Ein früher sehr geschätzter schlagwettersicherer Sprengstoff ist der Kohlencarbonit von der Zusammensetzung 25% Nitroglycerin, 34% Kaliumnitrat, 1% Bariumnitrat, 38% Getreidemehl, 1% Holzmehl, 1% Soda. Obgleich dieses Gemenge bei seiner Detonation nicht weniger Wärme entwickelt als irgend eine der früher besprochenen Mischungen und insonderheit seine berechnete Explosionstemperatur die Grenze von 2200° übersteigt, ist es dennoch vor vielen anderen Sprengstoffen mit weit geringerer Explosionstemperatur durch besonders hohe Sicherheit gegen schlagende Wetter ausgezeichnet. Gegen Kohlenstaubaufwirbelungen dagegen ist Kohlencarbonit weniger sicher, wie überhaupt alle Sprengstoffe, die in ihren Schwaden beträchtliche Mengen brennbarer Gase enthalten. Seitdem im Kohlenbergbau ganz allgemein hoher Wert auf kohlenoxydfreie Schwaden gelegt wird, gehört diese Klasse wettersicherer Sprengstoffe der Vergangenheit an.

Die Erfahrungen, welche man in bezug auf Schlagwettersicherheit mit den vorgenannten 3 Klassen von Sprengstoffen gewonnen hat, sind benutzt worden, um auch die Gelatinedynamite, die in sprengtechnischer Hinsicht zu den bevorzugtesten Sprengmitteln gehören, für den Gebrauch in Kohlengruben brauchbar zu machen. Man ist auf diese Weise zur Herstellung von wettersicheren Gelatinedynamiten gelangt, Gemengen von Nitroglycerin, Salpetern, Mehlen, auch mit Zusatz von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen, Seifen, aromatischen Nitroverbindungen und stickstoffhaltigen Kohlenstoffträgern oder neutralen Salzen, wie Chloriden, Sulfaten, Phosphaten, Oxalaten. Ein im Ruhrbergbau in den letzten Jahren in großem Umfange verbrauchter schlagwettersicherer Gelatinedynamit hat die Zusammensetzung: 26% gelatiniertes Nitroglycerin, 5% gesättigte Calciumnitratlösung, 2% Dinitrotoluol, 1% Holzmehl, 34% Ammonnitrat, 32% Kochsalz. Die Schlagwettersicherheit der Vertreter dieser vierten Gruppe schlagwettersicherer Sprengstoffe ist teils hoch, teils auffälligerweise gering, ohne daß man aus der Zusammensetzung oder Fabrikationsweise die Ursache dieses abweichenden Verhaltens abzuleiten vermöchte.

Überhaupt ist es z. Z. nicht möglich, den Grad der Schlagwettersicherheit einer gegebenen Sprengstoffmischung auf bestimmte Momente zurückzuführen, zumal die Urteile über die zuverlässigste Prüfungsweise auf Schlagwettersicherheit selbst noch schwanken. Man würde ein untrügliches Bild von der Natur und dem Wert eines schlagwettersicheren Sprengstoffs gewinnen, wenn es gelänge, alle einzelnen Faktoren, welche die Zündwirkung eines Sprengschusses zu begünstigen vermögen, in ihrer Bedeutung zutreffend zu würdigen. Da dies gegenwärtig nicht möglich ist, so hat man zur Feststellung des Grades der Schlagwettersicherheit eines Sprengstoffs ein summarisches Verfahren eingeschlagen, welches darin besteht, daß man den Sprengstoff in ein Schlagwettergemisch oder in eine Kohlen-

staubaufwirbelung hineinschießt, welche sich in einem Versuchsstollen befinden, und zusieht, ob unter genau festgelegten Bedingungen Zündung des Schlagwettergases bzw. der Kohlenstaubaufwirbelung eintritt oder nicht. Aus mehreren Gründen kann man nicht so vorgehen, wie es die technische Anwendung der Sprengstoffe mit sich bringt, wobei letztere eine gewisse Menge Kohle oder Gestein zertrümmern. Man muß sich darauf beschränken, den zu prüfenden Sprengstoff in einem Raum abzufeuern, der einer unterirdischen Strecke im wesentlichen nachgebildet ist, wobei indessen Kohle und Gestein nicht vorhanden sind, sondern lediglich ein Gemisch von Grubengas oder Kohlenstaub mit Luft.

Eine solche Versuchsstrecke (Abb. 388) besteht aus einer langen, hölzernen oder eisernen Galerie; sie hat elliptischen Querschnitt von etwa 2 m^2 Fläche und eine Länge von (in Derne) 35 *m*. Der Schießmörser, welcher den zu prüfenden Sprengstoff in Patronen von 35 *mm* Durchmesser aufnimmt, hat eine Bohrung von 55 *mm* Weite und 575 *mm* Tiefe. Die Sprengstoffladung bleibt ohne Besatz. Als Schlagwetter verwendet man ein Gemisch von Luft mit 8–9% natürlichem Grubengas und erstreckt die Prüfung auch auf eine Aufwirbelung von Kohlenstaub mit Luft.

Der Grundgedanke der Prüfung besteht darin, daß man steigende Mengen des Sprengstoffs aus dem Schießmörser in das Schlagwettergemisch hineinschießt und die größte Ladung ermittelt, welche noch zur Detonation gebracht werden kann, ohne jenes zu entzünden. Erfahrungsgemäß hört für jeden Sprengstoff die Schlagwettersicherheit bei einer gewissen Höchstladung auf,

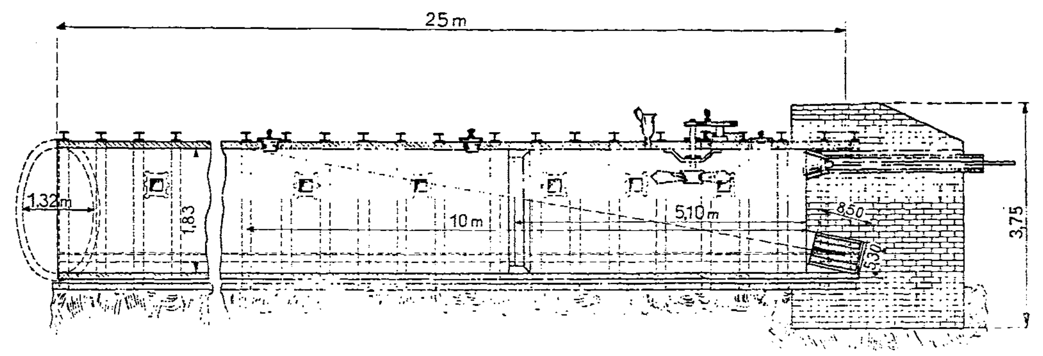


Abb. 388. Versuchsstrecke zur Prüfung von Sprengstoffen auf Schlagwettersicherheit.

offenbar deshalb, weil mit steigender Menge Sprengstoff einzelne oder alle Momente, welche die Entzündung von Methan-Luft-Gemischen begünstigen, immer stärker zur Geltung kommen. Diese Höchstladung, auch Grenzladung genannt, gilt als Maß für die relative Schlagwettersicherheit der Sprengstoffe. Seitdem diese Art der Erprobung zu allgemeinerer Anerkennung gelangt ist, werden von vielen Bergbehörden nur solche Sprengmittel zur Schießarbeit zugelassen, die in der Versuchsstrecke eine als genügend hoch erachtete Grenzladung ergeben. Ein Sprengstoff wird als hinreichend schlagwettersicher bezeichnet, wenn er bei einer für die Praxis noch brauchbaren Lademenge bei fünf aufeinanderfolgenden Schüssen keine Zündung ergibt. Zugleich pflegt man eine Prüfung auf Sprengwirkung, etwa mittels das TRAUZLschen Bleiblocks, vorzunehmen, wobei man von dem Gedanken ausgeht, daß hohe Schlagwettersicherheit eines Sprengstoffs nur dann praktischen Wert hat, wenn eine genügende Sprengwirkung damit verbunden ist.

Die sonstige, insbesondere analytische Prüfung der schlagwettersicheren Sprengstoffe weicht nicht von den oben für Sprengstoffe der entsprechenden Typen ohne Schlagwettersicherheit gegebenen Anweisungen ab.

Kapitel 11. *Chlorat- und Perchloratsprengstoffe.*

Während ehedem alle sprengkräftigen Mischungen mit Chloraten als wesentlichem Bestandteil wenig Beachtung wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Stoß und Reibung fanden und sogar vom Transport auf öffentlichen Verkehrswegen ausgeschlossen waren, hat seit Beginn des Jahrhunderts die Fabrikation der Chlorat- und Perchloratsprengstoffe einen überraschenden Aufschwung genommen. Indem man den Grundsatz streng durchführte, jedes Körnchen Chlorat oder Perchlorat mit einer geschmeidigen Hülle zu überziehen, gelang es, die den Chloratmischungen im allgemeinen zukommende Empfindlichkeit gegen mechanische, chemische und thermische Einflüsse in praktisch ausreichender Weise abzuschwächen. Wohl noch mehr ist dieser Fabrikation der Umstand zugute gekommen,

daß Chlorate sowie auch Perchlorate auf dem Wege elektrochemischer Gewinnung leicht zugängliche Substanzen geworden sind.

Für die Verwendung zu Sprengstoffen kommen von den Chloratsalzen bisher nur das Kalium- und Natriumchlorat in Betracht, von den Perchloraten außer dem Kalium- und Natriumsalz auch das Ammoniumperchlorat, welches gegenüber dem Ammoniumchlorat sich durch chemische Beständigkeit auszeichnet. Übrigens müssen alle diese Salze frei von den entsprechenden Bromaten und von Hypochloriten sein, wenn sie lagerbeständige Mischungen ergeben sollen (*Chem.-Ztg.* **33**, 21 [1909]; vgl. dagegen *Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **8**, 432 [1913]).

Das Urbild der modernen Chloratsprengstoffe ist der Cheddit, welcher in vielen Abarten in den Handel kommt. Die bekannteste davon ist der Typ 60, bestehend aus 79% Kaliumchlorat, 1% Nitronaphthalin, 15% Dinitrotoluol, 5% Ricinusöl. Wie schon erwähnt, ist die Brauchbarkeit derartiger Sprengstoffe mit dem Herstellungsverfahren innig verknüpft.

In einem doppelwandigen, eisernen, innen emaillierten Gefäß werden zur Herstellung des Cheddits Dinitrotoluol und Nitronaphthalin in dem 60–70° warmen Ricinusöl aufgelöst. In die noch warme ölige Lösung wird das zuvor fein gepulverte, getrocknete und gesiebte Kaliumchlorat allmählich unter fortwährendem Umrühren und Durchkneten mit einem Holzspatel eingetragen. Der Prozeß des Einknetens dauert etwa 10'. Zur Vervollständigung der Gleichmäßigkeit wird die Mischung mit Mangelhölzern 10' lang durchgearbeitet, wobei das ausgewalzte Material wiederholt zusammengeschaufelt wird. Hierbei körnt sich der Sprengstoff derart, daß die Hauptmenge in feinkörniger Form, der kleinere Teil in gröberen Körnern gewonnen wird. Das feinkörnige Material dient zur Anfertigung der Patronen von 22 *cm* Länge und 25 *mm* Durchmesser in einer Umhüllung von paraffiniertem Papier.

Auf diese Weise wird eine Sprengstoffmasse von weicher, körniger Struktur erhalten, die sich infolge ihrer plastischen Beschaffenheit leicht zusammendrücken läßt. In bezug auf Empfindlichkeit gegen Stoß und Reibung bietet der Cheddit gleiche Sicherheit wie Gelatinedynamit. Seine Lagerbeständigkeit bei gewöhnlicher und bei erhöhter Temperatur ist ausreichend; doch geht seine Plastizität etwas zurück, indem die äußeren Schichten allmählich härter werden. Eine Entmischung der Bestandteile tritt indessen nicht ein.

Tabelle 21. Zusammensetzung von Chlorat- und Perchloratsprengstoffen.

Bezeichnung	Kaliumchlorat	Kaliumperchlorat	Ammonperchlorat	Ammonsalpeter	Kali-Natronsalpeter	Nitrokörper	Holzmehl; Getreidemehl	Kohlenwasserstoffe	Harz, Kolophonium	Verschiedenes
1. Chloratsprengstoffe.										
Cheddit	79	–	–	–	–	16	–	–	–	5 Ricinusöl
Silesia I	85	–	–	–	–	–	–	–	15	
Miedziankit	90	–	–	–	–	–	–	10	–	Petroleum
2. Perchloratsprengstoffe.										
Perilit	–	32	–	10	10	12,5	31	–	–	4,5 Nitroglycerin
Permonit	–	30–37,5	–	30–37,5	7	10–25	7	–	–	1 Leim-Glycerin-Gelatine
Alkalsit I	–	28	–	25	30	11,5	2,5	0,5	2,5	
Jonckit III	–	–	25	30	15	10	–	–	–	20 Kochsalz
Peragon	–	60	–	–	–	10	20	–	–	6 Kochsalz, 4 Zinkaluminium

Andere derartige Sprengstoffe (Tabelle 21) sind Mischungen aus Chlorat und Paraffin (*D. R. P.* 203 714), erzeugt in der Weise, daß das Chlorat in geschmolzenes Paraffin eingetragen wird, worauf man die Mischung nach dem Erstarren grob

zerkleinert. Der Chloratsprengstoff Silesia I, bestehend aus 85% Kaliumchlorat und 15% Kolophonium, wird durch innige Mischung der fein gepulverten und gesiebten, trockenen Bestandteile hergestellt. Auch hat man das Chlorat für sich zu Patronen gepreßt und die noch poröse Masse brennbare Flüssigkeiten, wie Petroleum (*D. R. P.* 237 225), Nitrobenzol u. dgl., aufsaugen lassen. Um das Hartwerden der Patronen zu verhüten, wozu diese Art Chloratsprengstoffe besonders neigt, setzt man nach *F. P.* 458 547 dem Chlorat vor dem Pressen 1% Korkmehl zu. Zwecks Erhöhung der Detonationsfähigkeit hat man den Chloratsprengstoffen Nitroglycerin oder Nitrocellulose und, um sie für schlagwetterführende Kohlengruben brauchbar zu machen, größere Mengen Kochsalz einverleibt.

Manche jener Vorschriften zur Herstellung von detonationsfähigen Patronen aus gepreßtem Chlorat mit einer aufgesaugten entzündlichen Flüssigkeit sind, wenngleich die betreffenden Sprengstoffe erst seit kurzem tatsächlich dargestellt werden, schon seit langer Zeit bekannt; denn bereits SPRENGEL hat zu Beginn der Siebzigerjahre des vorigen Jahrhunderts darauf hingewiesen. Ausgehend von der Erfahrung, daß das Mischen von Kaliumchlorat mit festen brennbaren Substanzen eine gefährliche Operation sei, empfahl er, das Kaliumchlorat zunächst in poröse Würfel oder Kuchen zu pressen und diese alsdann brennbare Flüssigkeiten, namentlich Schwefelkohlenstoff, Benzol, Nitrobenzol, Petroleum, aufsaugen zu lassen. Da die Herstellung, Lagerung und Beförderung solcher Mischungen, nach ihrem Urheber SPRENGELsche Sprengstoffe genannt, immer noch Bedenken zu erwecken geeignet war, so schlug er vor, das Chlorat und den brennbaren Teil gesondert bis zum Bedarf aufzubewahren. Dieser Gedanke, erst kurz vor dem Verbrauch einen Sauerstoffträger und eine verbrennliche Substanz zusammenzumischen und hierdurch alle Gefahr beim Umgang mit Sprengstoffen abzuwenden, ist in der Patentliteratur auch später wiederholt zum Ausdruck gekommen, dürfte indessen aus triftigen Gründen wenig Aussicht haben, in der Sprengtechnik in größerem Umfange zur Geltung zu gelangen. Eine Ausnahme macht die durch besondere Umstände gerechtfertigte Verwendung der flüssigen Luft (Kapitel 12).

Noch reicher an Sauerstoff als die Chlorate, gleichwohl chemisch sehr beständig, sind die Perchlorate, ausgezeichnet durch beide wertvollen Eigenschaften, welche sie für die Verwendung als Sprengstoffkomponente vorzüglich geeignet machen. Das Ammonperchlorat ist zwar für sich allein schon ein Sprengstoff, wird jedoch ausschließlich in Mischungen verwendet. Kalium- und Natriumperchlorat bedürfen des Zusatzes verbrennlicher Substanzen, wofür Kohlenwasserstoffe, Kohlehydrate, Nitrokohlenwasserstoffe in Gebrauch stehen; auch ein Zusatz von Ammonsalpeter hat sich als zweckmäßig erwiesen.

Als Typus solcher Sprengstoffe ist der Permonit zu nennen, eine innige, zu Patronen gepreßte Mischung von 30–37,5% Kaliumperchlorat, 39–37,5% Ammonsalpeter, 7% Natronsalpeter, 10–25% Trinitrotoluol, 4% Getreidemehl, 3% Holzmehl und 1% Leim-Glycerin-Gelatine. Die Alkalsite sind ähnlich zusammengesetzt.

Die Herstellung geschieht in der Weise, daß man die festen Bestandteile, mit Ausnahme des Perchlorats, als feine, trockene Pulver mischt und zur Erzielung einer größeren Gleichmäßigkeit durch ein Sieb schlägt. Hierauf wird die Mischung auf einem mit Dampf heizbaren Teller $^1/_2$–1^h lang auf 80^0 erwärmt und dann der noch warmen Masse das Perchlorat und gegebenenfalls auch die Leimgelatine beigemengt. Nach der nun folgenden innigen Bearbeitung in einer Mischmaschine ist der Sprengstoff zum Patronieren fertig; er stellt ein beim Drücken etwas plastisches Pulver dar.

Perchloratsprengstoffe besitzen geringere Empfindlichkeit als Chloratsprengstoffe. Sie kommen, weniger hinsichtlich der Reibungsempfindlichkeit als der Stoßempfindlichkeit, den Ammonsalpetersprengstoffen nahe, ohne diese ganz zu erreichen; auch die Haltbarkeit bei höherer Temperatur ist geringer, besonders wo Mischungen von Perchlorat mit Ammonnitrat oder anderen Ammonsalzen vorliegen. Durch unmittelbare Berührung mit einer Flamme können sich diese Sprengstoffe entzünden und brennen dann lebhafter als die Chloratsprengstoffe. Einzelne von ihnen sind zur Verwendung in Kohlengruben zugelassen.

Der Gang der Analyse von Chlorat- und Perchloratsprengstoffen lehnt sich im wesentlichen an die für Schwarzpulver und Dynamite sowie Ammonsalpetersprengstoffe gegebenen Methoden an.

Da eine vorteilhafte Erzeugung von Chloraten und Perchloraten auf elektrische Hilfsmittel angewiesen ist, so können als Gewinnungsstätten auch nur solche Länder in Frage kommen, die über billige Wasserkräfte verfügen. Einen großen Umfang nahm die Herstellung von Chlorat- und Perchloratsprengstoffen während des Weltkrieges in allen Ländern an, nicht nur deshalb, weil der Bedarf an Sprengstoffen überhaupt gestiegen war, sondern auch, weil die Chlorate und Perchlorate als Ersatz der für militärische und landwirtschaftliche Zwecke wichtigen Nitrate dienen mußten.

Kapitel 12. *Flüssige-Luft-Sprengstoffe.*

Schon die ersten, im Jahre 1897 von der Gesellschaft für LINDES Eismaschinen angestellten Versuche lehrten, daß Mischungen aus flüssiger Luft (s. Luft, flüssige) mit Kohlenstoffträgern ein dem Schwarzpulver und den brisanten Sprengmitteln ähnliches Verhalten zeigen. Tränkte man Watte mit flüssiger Luft und entzündete das Gemisch, so verpuffte es wie Nitrocellulose; Patronen aus porösen Kohlenstoffträgern, welche mit flüssiger Luft gesättigt waren (Oxyliquit, *D. R. P.* 100146), ließen sich durch Sprengkapseln zur Detonation bringen und ergaben dann eine derjenigen des Dynamits vergleichbare Wirkung. 1902 fand LINDE ein Verfahren (*D. R. P.* 173620), die Sprengluft bis zu einem Gehalt von 95–98% Sauerstoff anzureichern und hierdurch ihren Wert für Sprengzwecke wesentlich zu steigern.

Daß ungeachtet jener bemerkenswerten Eigenschaften die Flüssige-Luft-Sprengstoffe nur langsam Eingang in die Technik fanden, war eine Folge der großen Flüchtigkeit des flüssigen Sauerstoffs und des hiermit zusammenhängenden unberechenbaren Schwankens der Sprengleistungen. Erst unter dem Zwange der Kriegswirtschaft in den Jahren 1914–1918 und nachdem genügend Erfahrungen in der zweckmäßigen Behandlung von Sprengluftpatronen gesammelt worden waren, kam ein Umschwung in der Beurteilung der Flüssige-Luft-Sprengstoffe zustande.

Die Fähigkeit, flüssigen Sauerstoff in hinreichender Menge aufzunehmen und ausreichend lange zu bewahren, besitzen die Sprengluftpatronen nur dann, wenn sie einen gut saugfähigen Kohlenstoffträger enthalten. Als vorteilhafte Aufsaugstoffe für Sprengluft haben sich Korkkohle, Ruß, Korkmehl, Sägemehl, Cupren (s. Bd. III, 466) (*D. R. G. M.* 641615), erwiesen; auch Kieselgur, gemengt mit einem Kohlenstoffträger, kommt hierfür in Betracht. Da die voluminöse Kohle weit mehr Sauerstoff in flüssiger Form aufzunehmen vermag, als sie zur völligen Verbrennung bedarf, werden ihr beträchtliche Mengen anderer oxydabler Substanzen, wie Petroleum, Paraffin, Naphthalin, beigemengt. Behufs Patronierung füllt man den Aufsaugstoff in Hülsen aus Papier, Pappe, Leinwand oder ähnlichen Stoffen durchlässiger Beschaffenheit und verwendet zuweilen mehrfache Patronenhüllen, welche den Zweck haben, die Lebensdauer des Sprengstoffs zu verlängern, indem sie die Füllung gegen äußere Wärme besonders gut isolieren. Nach Ausrüstung mit dem Zünder wird die so vorbereitete Patrone in das mit flüssiger Luft beschickte Tauchgefäß eingesenkt und darin bis zur völligen Tränkung belassen. Sprengkapseln sind zur Initiierung der Sprengluftpatronen nicht notwendig; fast ebensogut eignen sich dafür die Sprengluftzünder der SPRENGLUFTGESELLSCHAFT, Berlin, die mit einem Brei aus Korkschleifmehl und aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen gefüllt sind und durch Tauchen in flüssigen Sauerstoff sprengkräftig werden. Die Patrone wird hierauf in das Bohrloch eingeführt und der Schuß in der üblichen Weise besetzt. Nach dem Verfahren des *D. R. P.* 244036 füllt man die flüssige Luft in die Patrone erst dann ein, nachdem letztere im Bohrloch untergebracht und fertig besetzt worden ist. Hinsichtlich der Bauart der zum Tauchen von Patronen sowie zur Beförderung von flüssiger Luft geeigneten Doppelgefäße, welche sämtlich die WEINHOLDsche Anordnung des luftleeren Raumes verwerten, ist auf Bd. III, 625, zu verweisen.

Die Sprengwirkung frischer Sprengluftpatronen ist kräftig und steht derjenigen der üblichen Sprengmittel nicht nach. Das gute Wirkungsvermögen bleibt

aber nur kurze Zeit erhalten, und wenn die flüssige Luft im Verlauf von 15—30′ aus der Patrone verdampft ist, besitzt diese selbstverständlich keine Sprengfähigkeit mehr. Demgemäß kann von einer Lagerbeständigkeit der Sprengluftpatronen im herkömmlichen Sinne nicht die Rede sein. Eine bedenkliche Folge dieser Veränderlichkeit ist, daß die Patrone bald nicht mehr vollständig detoniert oder mit großer Flamme ausbrennt und Unfälle veranlaßt. Andererseits darf es als Vorzug gelten, daß der Sprengstoff von sehr begrenzter Lebensdauer ist sowie daß die Gefahren, welche die üblichen Sprengstoffe während der Beförderung und Lagerung darbieten, hier fortfallen, indem nur unexplosibles Patronenmaterial in den Verkehr gelangt. Auch das Urteil bezüglich der Frage der Handhabungssicherheit von Flüssige-Luft-Sprengstoffen lautet im allgemeinen günstig. Gegen Schlag und Reibung sind manche der vorgeschlagenen Mischungen den sensibleren Sprengmitteln zu vergleichen; die petroleumhaltigen teilen mit ähnlich gebauten Chloratsprengstoffen die Fähigkeit, schon durch Flammenzündung zur Detonation gebracht werden zu können.

Die Verwendung der Sprengluftpatronen ist bereits recht mannigfaltig, beschränkt sich im Bergbau allerdings noch auf solche Orte, welche weder durch Schlagwetter noch durch Kohlenstaub gefährdet sind. Wenn schon bei handfertigen Sprengmitteln nur von einem relativen Grade der Sicherheit gegen Schlagwetter und Kohlenstaubaufwirbelungen gesprochen werden darf, so gilt diese Einschränkung von den Sprengluftmischungen wegen fortdauernder Änderung ihrer wirksamen Bestandteile in noch höherem Maße.

Kapitel 13. *Ammonale.*

Die mit dem Namen Ammonale bezeichneten Sprengmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie neben Ammonnitrat oder Ammonperchlorat als wesentlichem Bestandteil fein verteiltes Metall, meist Aluminiumpulver, enthalten. Wie oben (Kapitel 9, Abschnitt 1) bemerkt wurde, ist Ammonnitrat für sich allein unter Verwendung der üblichen Initialzündungen kein in der Technik verwertbarer Sprengstoff; mengt man aber dem Ammonnitrat auch nur 0,5—1% Aluminiumpulver gleichmäßig hinzu, so erzielt man ohne besondere Vorkehrungen vollkommene Detonation. Bei weiterem Zusatz von Aluminiumpulver nimmt auch die Stärke des Sprengstoffs zu und erreicht mit 15—20% Aluminium den Höhepunkt der Leistungsfähigkeit, die derjenigen von Sprenggelatine kaum nachsteht. Das Aluminium spielt also in Mischungen neben Nitraten oder Perchloraten die Rolle des Kohlenstoffträgers, u. zw. mit umso größerem thermischen Nutzen, als neben seiner hohen Verbrennungswärme die Nichtflüchtigkeit des Verbrennungsproduktes zur Geltung kommt. Die sich vollziehende Umsetzung ist folgende:

$$3\,NH_4 \cdot NO_3 + 2\,Al = 3\,N_2 + 6\,H_2O + Al_2O_3 + 522\ Cal.$$

Diesen Verhältnissen entspricht annähernd die Zusammensetzung des nach *D. R. P.* 172327 technisch hergestellten Ammonals, bestehend aus 72% Ammonnitrat, 25% Aluminiumbronze (s. Bd. **II**, 700), 3% Kohle; man hat etwas Kohle hinzugefügt mit der Begründung, daß infolge der hohen Temperatur der Explosion entstandenes oder schon vorher gebildetes Aluminiumoxyd durch die Anwesenheit von kohlenstoffhaltigen Zusätzen zu metallischem Aluminium reduziert wird und dieses die Menge der Gase vermehre. Eine zur Füllung von Sprenggeschossen verwendete Mischung besteht aus 47% Ammonnitrat, 30% Trinitrotoluol, 22% Aluminium, 1% Kohle. An Stelle von metallischem Aluminium kann man (*D. R. P.* 198704) leicht verbrennliche Legierungen desselben, beispielsweise Zink-Aluminium, benutzen, die den Vorteil gewähren sollen, daß sie sich in Gegenwart von Feuchtigkeit nicht so leicht oxydieren wie Aluminium oder Magnesium in fein verteilter Form. Das Neu-Anagon ist ein solches Gemenge von mindestens 70% Ammonnitrat mit gepulverter Zink-Aluminium-Legierung und Holzkohle (Tabelle 22).

Tabelle 22. Zusammensetzung von Ammonalen.

Bezeichnung	Ammonsalpeter	Aluminium	Holzkohle	Nitrokörper	Kaliumbichromat
Ammonal	72	25	3	–	–
Deutsches Ammonal	54	16	–	30	–
Neu-Anagon	70	10[1]	20	–	–
Gesteins-Westfalit	70	20	–	10	–
Ripping Ammonal	84–87	7–9	2–3	–	3–4
Megadyn	78[2]	6	16[3]	–	–

Die Herstellungsweise der Ammonale (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **1**, 26 [1906]) unterscheidet sich nicht wesentlich von derjenigen der übrigen Ammonsalpetersprengstoffe. Die vorerwähnte, für Granatfüllung bestimmte Mischung beispielsweise wird unter hohem Druck gepreßt, alsdann nahezu auf den Schmelzpunkt des Trinitrotoluols erwärmt, hierauf in ein Bad von geschmolzenem Trinitrotoluol eingetaucht und in einem Luftstrom rasch abgekühlt, wodurch eine schnelle Zusammenziehung des geschmolzenen Nitrokörpers eintritt und sich im Innern des Sprengkörpers Hohlräume bilden, welche so beschaffen sind, daß sie die Detonationsfähigkeit der Sprengmasse befördern.

Die Ammonale sind im allgemeinen schwer entzündlich durch Flamme und wenig empfindlich gegen Stoß und Reibung. Infolge ihres Gehalts an Ammonnitrat ziehen sie leicht Feuchtigkeit an und neigen zu Änderungen ihrer physikalischen Struktur. Ihre Sprengkraft ist sehr bedeutend, so daß sie als Granatfüllung im Weltkriege Verwendung gefunden haben, obschon sie sich hierfür nicht besonders eignen, da sie einen hohen Grad der Verdichtung, wie er zur räumlichen Unterbringung großer Massen Sprengstoff in dem verhältnismäßig kleinen Hohlraum eines Geschosses nötig ist, nicht ohne Beeinträchtigung ihrer Initiierfähigkeit vertragen.

Hinsichtlich der chemischen Untersuchung der Ammonale ist auf das über die Analyse anderer Ammonsalpetersprengstoffe Mitgeteilte zu verweisen. Das Aluminium wird durch Behandeln des unlöslichen Rückstandes mit Salzsäure und Ausfällen als Tonerdehydrat bestimmt. Zu beachten ist hierbei, daß manche Ammonale außer Aluminium auch Magnesium oder Ferrosilicium enthalten.

Statistisches. Nicht ohne Interesse ist es, die Mengen von Grundstoffen annähernd zu kennen, welche zur Herstellung von Sprengmitteln der verschiedenen Arten alljährlich verbraucht werden; eine solche Schätzung liegt für die Vereinigten Staaten von Nordamerika, dem Lande größten Sprengstoffverbrauches, für das Jahr 1926 vor (Tabelle 23).

Tabelle 23. Verbrauch an Grundstoffen (in Tonnen = 1000 *kg*).

Grundstoffe	Schwarzpulverähnliche Mischungen	Kohlenstaub- und schlagwettersichere Sprengstoffe	Dynamite aller Art	Insgesamt
Schwefel	9 298,8	–	1 605,7	10 904,5
Holzkohle	10 729,0	–	–	10 729,0
Natronsalpeter	51 500,0	1 320,5	55 047,5	107 868,0
Nitroglycerin	–	2 921,6	41,440,0	44 361,6
Nitrocellulose	–	–	449,5	449,5
Aromatische Nitrokörper	–	–	9 058,4	9 058,4
Ammonsalpeter	–	20 647,8	15 803,4	36 451,2
Soda	–	140,6	1 008,3	1 148,9
Holzmehl	–	1 685,6	9 621,3	11 306,9
Paraffin	–	1 304,6	3 521,7	4 826,3
Insgesamt	71 527,8	28 020,7	137 555,8	237 104,3

Literatur: Annual Report of H. M. Inspectors of Explosives. Jährlich 1 Band, 1876–1927. – K. ARNDT, Technische Anwendungen der physikalischen Chemie. 1907. – M. BERTHELOT, Sur la force des matières explosives. 1883, 2. Aufl. – CH. E. BICHEL, Untersuchungsmethoden für Sprengstoffe. 1913. – R. BIEDERMANN, Die Sprengstoffe, ihre Chemie und Technologie. 1910. – H. BRINK, Innere Ballistik. 1906. – H. BRUNSWIG, Einführung in die Chemie der explosiven Vorgänge. 1918, 3. Aufl.; Explosivstoffe. 1923, 2. Aufl. Handbuch der angewandten physikalischen Chemie von G. BREDIG. Bd. X; Das rauchlose Pulver. 1926. – H. BRUNSWIG, CH. MUNROE und A. KIBLER,

[1] Zink-Aluminium-Legierung. – [2] Ammonperchlorat. – [3] Paraffin.

Explosives. 1912. – A. BUISSON, Le problème des poudres. 1913. – P. CHALON, Les explosifs modernes. 1911, 3. Aufl. – H. CHATELIER, Le grisou. – E. COHEN, Studien zur chemischen Dynamik. 1896. – C. F. CROSS and E. J. BEVAN, Cellulose. London. – J. P. CUNDILL und J. H. THOMSON, Dictionary of Explosives. 1895. – J. DANIEL, Dictionnaire des matières explosives. 1902. – W. DENKER, Unfallverhütung bei Sprengarbeiten. 1907. – E. DESORTIAUX, Dictionnaire des Explosifs. 1893. – P. DUHEM, Thermodynamique et Chimie. 1902. – DYNAMIT-A.-G. VORM. ALFRED NOBEL & CO., Hamburg. 1865–1925. – J. L. C. ECKELT und O. GASSNER, Projektierungen und Apparaturen für die chemische Industrie: Nitrocellulose, Campher, Pulver. 1926. – R. ESCALES, Schwarzpulver. 1914; Schießbaumwolle. 1906; Nitroglycerin und Dynamit. 1908; Ammonsalpetersprengstoffe. 1909; Chloratsprengstoffe. 1910; Nitrosprengstoffe. 1915. – R. ESCALES und A. STETTBACHER, Initialsprengstoffe. 1917. – Fabrication des Explosifs, Gruppe 6 der Monographies industrielles de Belgique. 1909. – R. FEUCHTINGER, Spreng- und Zündmittelmagazine. 1907. – L. GODY, Traité des matières explosives. 1907, 3. Aufl. – O. GUTTMANN, Industrie der Explosivstoffe. 1895; Handbuch der Sprengarbeit. 1906; Monumenta pulveris pyrii. 1906; Zwanzig Jahre Fortschritte in Explosivstoffen. 1909. – F. HABER, Thermodynamik technischer Gasreaktionen. 1905. – C. HAEUSSERMANN, Sprengstoffe und Zündwaren. 1894. – N. HAKE und W. MACNAB, Explosives and their power. 1892. – A. HASSLACHER, Hauptbericht der preußischen Schlagwetterkommission. 1887. — F. HEISE, Sprengstoffe und Zündung der Sprengschüsse. 1904. – F. HEISE und F. HERBST, Lehrbuch der Bergbaukunde. 1908. – W. HEYDENREICH, Lehre vom Schuß. 1908, 2. Aufl. – Jahresberichte der Berufsgenossenschaft für die chemische Industrie. – GEORGE W. A. KAHLBAUM, CHR. FR. SCHÖNBEIN. 1901. – H. KAST, Spreng- und Zündstoffe. 1921. — R. KNOLL, Das Knallquecksilber. 1903. — L. LISSE, Das Sprengluftverfahren. 1924. – V. D. MAJENDIE und J. H. THOMSON, Guide-Book to the Explosives Act. 1906. – J. W. MELLOR, Chemical Statics and Dynamics. 1904. – E. MOLINARI und F. QUARTIERI, Notices sur les explosifs en Italie 1913. – TH. MENTE, Die Herstellung der Sprengstoffe unter dem Gesichtspunkte des Schutzes der Arbeiter, der Nachbarschaft und der Sicherheit des Betriebes. 1928. – A. MÜLLER, Allgemeine Chemie der Kolloide. 1907. Handbuch der angewandten physikalischen Chemie von G. BREDIG. Bd. VIII. – A. NOBLE, Artillery and Explosives. 1906; Fifty years of explosives. 1907. – PH. NAOUM, Nitroglycerin und Nitroglycerinsprengstoffe. 1924. Schieß- und Sprengstoffe. 1927. – R. PABST, Flüssiger Sauerstoff und seine Verwendung als Sprengstoff im Bergbau. 1917. – v. PELET-NARBONNE, LÖBELLS Jahresberichte über die Veränderungen und Fortschritte im Militärwesen. Jährlich 1 Bd. – G. H. PERRY, Explosives. Dictionary of applied Chemistry von EDWARD THORPE. 1912. – J. PHILLIPS, The handling of dangerous goods. 1896. – C. PIEST, Die Cellulose. 1910. – B. PLEUS, ABELS Untersuchungen über Schießbaumwolle. 1907. – RHEINISCH-WESTFÄLISCHE SPRENGSTOFF-A.-G. in Köln, Bleiazid. 1913. – S. J. v. ROMOCKI, Die rauchschwachen Pulver. 1896. – H. SCHMERBER, Recherches sur l'emploi des explosives. 1900. – C. SCHWALBE, Die Chemie der Cellulose. 1910. – E. v. SCHWARTZ, Handbuch zur Erkennung, Beurteilung und Verhütung der Feuer- und Explosionsgefahr. 1907, 2. Aufl. – The rise and progress of the British Explosives Industry. 1909. – J. UPMANN, Das Schießpulver. 1874. – L. VENNIN und G. CHESNEAU, Les Poudres et Explosifs. 1914. – A. VOIGT, Die Herstellung der Sprengstoffe. 1913. – V. WATTEYNE und S. STASSART, Les mines et les explosifs. 1909. – E. WEAVER, Notes on military explosives. 1912, 3. Aufl. – H. WIELAND, Die Knallsäure. 1909. – E. C. WORDEN, Nitrocellulose Industry. 1911. – B. ZSCHOKKE, Handbuch der militärischen Sprengtechnik 1911. *H. Brunswig.*

Extraktion, Auslaugung (Maceration, Infusion, Digestion, Perkolation), bezeichnet Verfahren, bei welchen aus einer Mischung (Extraktionsgut) ein Stoff vermittels eines anderen Stoffes (Extraktionsmittel), welcher für den zu extrahierenden Stoff ein besonderes Lösungs(Bindungs-)vermögen besitzt, herausgezogen wird, so daß er für sich allein gewonnen werden kann. Dabei findet zum Zwecke der Extraktion zwischen Extraktionsmittel und dem zu extrahierenden Stoff (Extrakt) keine oder höchstens eine leicht rückgängig zu machende chemische Wechselwirkung statt. Der zu extrahierende Stoff und das Extraktionsgut können fest, flüssig oder gasförmig sein. Als Extraktionsmittel kommen feste und flüssige (in weiterem Sinne auch gasförmige) Stoffe in Betracht. Bei der Extraktion mit einem festen Extraktionsmittel tritt an die Stelle des Lösungsvermögens für den zu extrahierenden Stoff das Adsorptionsvermögen des Extraktionsmittels. Als Beispiele für diesen Fall seien genannt die Entfärbung von Ölen oder gefärbten Lösungen mit Bleicherde oder aktiver Kohle, die Anreicherung von sehr stark verdünnten, wertvollen Stoffen (z. B. Enzymen) mit denselben Mitteln und die Wiedergewinnung von flüchtigen Lösungsmitteln aus Abgasen. Der weitaus häufigste Fall aber ist die Extraktion mit flüssigen Extraktionsmitteln aus festen Extraktionsgütern. Die Extraktion aus gasförmigem Extraktionsgut ist unter „Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel“ beschrieben.

Der allgemeine Gang eines Extraktionsprozesses ist: 1. Behandeln des zu extrahierenden Stoffes mit dem Extraktionsmittel; 2. Trennen von Lösung und Extraktionsrückstand; 3. Trennen von Extrakt und Extraktionsmittel, meistens durch Abdestillieren des Lösungsmittels; 4. Austreiben der Lösungsmittelreste aus dem

Extraktionsrückstand durch direkte oder indirekte Erhitzung, ev. unter Anwendung von Vakuum, wenn das Extraktionsmittel wertvoll ist oder der Rückstand trocken sein soll.

Die untenstehende Abb. 389 zeigt schematisch die Anordnung der Teile einer kompletten Auslaugeapparatur bei Verwendung eines wertvollen Extraktionsmittels: *E* ist der zum Vermischen und wieder Trennen von Extraktionsgut und Extraktionsmittel dienende Apparat (Extrakteur), *D* die Vorrichtung zum Trennen von Extraktionsmittel und Extrakt (meist Destillierblase), *K* der Kühler für die Lösungsmitteldämpfe und *R* das Sammelgefäß für das reine Lösungsmittel. Für spezielle Zwecke werden diese Bestandteile einer Extraktionsanlage in weitere Einzelapparate zerlegt oder in gemeinsamen Gefäßen vereinigt.

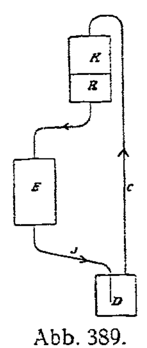


Abb. 389. Schema eines Extraktionsapparates.

Bei der Farbstoffextraktion mit adsorbierenden Stoffen (Adsorptionsbleichung) geschieht die Extraktion nicht um des Extraktes willen, sondern, um den reiner gewordenen (entfärbten) Extraktionsrückstand zu gewinnen. Deshalb und weil die Wiederherstellung des Adsorptionsvermögens des Extraktionsmittels (Entfärbungsmittels) schwierig ist, wird bei genügend billigem Extraktionsmittel häufig auf eine Trennung von Entfärbungsmittel und Extrakt verzichtet. Die vollständige Gewinnung des entfärbten Extraktionsrückstandes macht jedoch unter Umständen die Anwendung eines weiteren Extraktionsprozesses nötig, z. B. bei ölhaltiger Bleicherde (s. u.).

Extraktion fester Körper.

1. Wesen des Extraktionsvorganges und allgemeine Arbeitsweise.

Der zu extrahierende Stoff kann entweder in fester oder in flüssiger Form im Extraktionsgut enthalten sein. Er kann *a)* lediglich mit dem Extraktionsrückstand vermischt, also bloßliegend, oder *b)* in Zellen eingeschlossen sein, wie z. B. der *Zucker in Zuckerrüben oder das Öl in ölhaltigen Samen*. Der *zweite* Fall überwiegt meist bei der Extraktion von pflanzlichem oder tierischem Rohmaterial.

a) Ist der zu extrahierende Stoff nur mit dem Extraktionsrückstande gemischt, wie z. B. das Fett in roher Schafwolle, so besteht der Vorgang der Extraktion in einer Abschwemmung (Verdrängung) des zu extrahierenden Stoffes nach vorhergegangener Auflösung in dem Extraktionsmittel. Wenn man dabei so verfährt, daß man durch das in einem passenden Behälter befindliche Extraktionsgut frisches Lösungsmittel so lange durchleitet, bis alles Extrahierbare entfernt ist, so erhält man zwar am Anfange recht *konz.* Lösungen, aber sehr bald verdünntere, bis am Ende nur noch sehr verdünnte Lösungen abfließen (System der einfachen Verdrängung). Aus diesen verdünnten Lösungen den extrahierten Stoff zu gewinnen, erfordert unverhältnismäßig viel Aufwand, so daß es besser ist, die verdünnten Lösungen aufzubewahren und das nächstemal zu den ersten Waschungen zu verwenden und nur am Schluß den letzten Rest mit reinem Lösungsmittel zu verdrängen. Statt die verdünnten Lösungen allein aufzubewahren, kann man das Extraktionsgut in mehreren Kesseln unterbringen, durch welche man die verdünnten Lösungen fließen läßt, bevor sie in einen frisch gefüllten Kessel eintreten und sich dort ev. bis zur Sättigung anreichern. Es fließt dann am einen Ende der Kesselreihe stets frisches Lösungsmittel zu und am anderen Ende stärkste Lösung ab. Das Extraktionsgut bewegt sich gewissermaßen dem Lösungsmittel entgegen, indem der mit reinem Lösungsmittel ausgewaschene Kessel neu gefüllt und als letzter in der Strömungsrichtung des Lösungsmittels angeschlossen wird, während der vorher zweite Kessel dadurch zum ersten in der Strömungsrichtung wird u. s. f. Durch dieses Verfahren der systematischen Auslaugung in Extraktionsbatterien wird das Extraktionsmittel so weit wie möglich ausgenutzt und unnützer Aufwand vermieden.

Bei feinpulverigen Stoffen kann und muß man oft zum Zwecke der Auslaugung so verfahren, daß man das Extraktionsgut mit Lösungsmittel verrührt, ab-

sitzen läßt, das überstehende Lösungsmittel oben abzieht und so lange diese Operationen wiederholt, bis keine nennenswerten Mengen des gewünschten Stoffes mehr ausgezogen werden (Abgieß- oder Dekantierverfahren). Bei diesem Verfahren bleibt meistens ein bedeutend größerer Teil der vorhergegangenen Lösung im Extraktionsgut hängen als beim Verdrängungsverfahren; dadurch wird das neu zugegebene Lösungsmittel von vornherein mit dem zu extrahierenden Stoff vermengt, so daß nie der volle Konzentrationsunterschied zwischen reinem Lösungsmittel und Extraktionsgut wirksam sein kann. Aus diesem Grunde wird man nach Möglichkeit auch bei solchen Stoffen durch Anwendung dünner Schichten (in Filterpressen), welche noch genügend durchlässig sind, mindestens das Verdrängungsverfahren mit Wiederverwendung der verdünnten Waschlösungen anwenden.

Bei sehr voluminösem Extraktionsgut liegen die Verhältnisse ähnlich, da hier die schwammartige Beschaffenheit das vollständige Abfließen der Lösungen verhindert. In solchen Fällen kann man sich durch Auspressen des Extraktionsgutes zwischen jeder Erneuerung des Lösungsmittels helfen, wie es z. B. im *D. R. P.* 356304 (Ph. L. Fauth, Dotzheim b. Wiesbaden) beschrieben ist.

Bei der Arbeit in kesselartigen Extrakteuren läßt man das Lösungsmittel unten eintreten, wenn die Lösung leichter ist als das Lösungsmittel, und umgekehrt, damit störende Vermischung von *konz.* und verdünnter Lösung durch Strömungen infolge der Änderung des *spez. Gew.* vermieden werden. Das erstmalige Eintreten von Lösungsmittel bewirkt man jedoch im allgemeinen immer von unten, damit die zwischen dem Extraktionsgut eingeschlossene Luft ungehindert entweichen kann. Namentlich bei Lösungsmitteln, deren *spez. Gew.* sich von dem der entstehenden Lösung sehr stark unterscheidet, gleicht dieses Auswaschen sehr stark einer Verdrängung. Ein extremer Fall dieser Art liegt dann vor, wenn ein Extraktionsmittel den Träger des zu extrahierenden Stoffes leichter, als es dieser selbst tut, benetzt, ohne den letztgenannten zu lösen. Das ist z. B. bei Wasser gegenüber Öl in Papier, Ton u. dgl. der Fall. Der zu extrahierende Stoff wird dann einfach durch das Extraktionsmittel von seinem Träger abgedrängt, indem sich das Extraktionsmittel an seine Stelle setzt, also z. B. Öl durch Wasser. Diese Arbeitsweise wird teilweise bei der Entölung von ölhaltiger Bleicherde geübt, wie sie in der Mineral- und Speiseölindustrie abfällt. Da die Verdrängung des Öles durch Zuleiten von kaltem Wasser zu langsam und mangelhaft erfolgt, so suchte man durch Anwendung von über 100° heißem Wasser (*D. R. P.* 106119, von L. Allen und D. Holde; *D. R. P.* 385249 von A. Wenck & Co., Eidelstedt b. Altona) oder von Wasser unter Zusatz von Ätzalkalien und Salzlösung (*D. R. P.* 426712 der Harburger Eisen- und Broncewerke A. G., Harburg a. d. Elbe) oder Seifen (*D. R. P.* 435100 von Pechelbronn Société Anonyme d'Exploitations Minières, Straßburg) die Gewinnung des Öles zu erleichtern. Mit diesen Verfahren wurden ganz gute Erfolge erzielt, wenn auch etwas auf Kosten der Qualität der gewonnenen Öle. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Extraktion eines Gemisches ohne einschließende Häute oder Zellwände die Erzielung beliebig *konz.* Lösungen ermöglicht, was wieder einen relativ geringen Lösungsmittelbedarf mit sich bringt. Die Extraktion ist restlos möglich.

Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn der Träger des zu extrahierenden Stoffes diesen mehr oder minder stark adsorbiert, wie es z. B. bei ölhaltiger Bleicherde oder Entfärbungskohle der Fall ist. Hier lassen sich zwar anfangs mit Fettlösungsmitteln auch sehr *konz.* Lösungen herstellen, aber die Adsorption (s. Bd. I, 179) erschwert das Auswaschen der letzten Anteile mit zunehmender Fortführung des Extraktes immer mehr, so daß zum Schluß auch äußerst verdünnte Waschlösungen nur eine sehr langsame Abnahme des noch vorhandenen Restes an extrahierbarer Substanz bewirken. Dadurch ist der wirtschaftlichen Extraktion eine Grenze gesetzt, welche sowohl von der Natur des Adsorbens als auch von der Art des verwendeten Lösungsmittels abhängt. Natürlich stößt in solchen Fällen

auch die analytische direkte Bestimmung des nicht extrahierten Restes auf entsprechende Schwierigkeiten, welche nur durch Verwendung geeigneter Lösungsmittel oder besonders von Lösungsmittelkompositionen, in denen die Adsorption sehr gering ist, mehr oder minder überwunden werden können (vgl. z. B. *D. R. P.* 427 805 von L. GURWITSCH, Moskau; *A. P.* 1 488 405 von M. L. CHAPPEL, E. P. WRIGHT und M. M. MOORE, STANDARD OIL COMPANY; *A. P.* 1 539 342, 1 558 162, 1 558 163 von F. W. HALL, Port Arthur, Texas, TEXAS COMPANY, New York; *A. P.* 1 562 868 von M. L. CHAPPEL). Diese Verhältnisse leiten über zum Fall *b)*.

b) Ist der zu extrahierende Stoff in Zellen eingeschlossen, wie z. B. Zucker in Zuckerrüben oder Gerbstoff in Galläpfeln, so läßt sich zwar durch Zerreißen oder Zerquetschen des Materiales ein mehr oder minder großer Teil der Zellwände sprengen, aber es wird trotzdem ein Teil der zu extrahierenden Substanz nur durch Diffusion durch die Zellwände in das Lösungsmittel gelangen können. Damit die Diffusion schnell genug vor sich geht, muß vom Innern der Zellen nach außen ein genügendes Konzentrationsgefälle bestehen, so daß bei reiner Diffusionsauslaugung die stärkste Lösung höchstens so konzentriert sein kann, wie die Lösung im Innern der Zellen. Praktisch kann jedoch diese Konzentration nicht erreicht werden, weil schon vorher die Auswanderung des zu extrahierenden Stoffes unwirtschaftlich langsam erfolgt. Es müssen somit bei solchem Extraktionsgut wesentlich größere Lösungsmittelmengen aufgewendet werden, obwohl durch die genannte Zerreißung eines Teiles der Zellwände die Beschaffenheit des Extraktionsgutes eine Mischung aus Fall *a)* und *b)* darstellt. Dadurch sind am Anfang zwar stärkere Lösungen möglich als im Falle reiner Diffusionsauslaugung, aber mit fortschreitender Extraktion nimmt das Material immer mehr die Eigenschaften *b)* an. Der Konzentration der Lösungen ist also nach oben mehr oder minder eine Grenze gesetzt, und eine quantitative Extraktion ist wirtschaftlich nicht möglich. Der nicht extrahierte Rest beträgt meistens 0,2 – 1% vom Extraktionsrückstande.

Wie im Fall *a)* arbeitet man auch hier nach Möglichkeit mit systematischer Anreicherung der Lösung. Man muß nur entsprechend der zur Diffusion des gelösten Stoffes durch die einschließenden Zellwände nötigen Zeit das Lösungsmittel relativ langsamer durch das Extraktionsgut strömen lassen als beim Fall *a)*. Für die Größe der einzelnen Extrakteure nach oben ist vor allem die Durchlässigkeit und Anordnung des Extraktionsgutes bestimmend; nach unten wird die Größe durch den mit der Entleerung und Füllung u. s. w. verbundenen Aufwand begrenzt, welcher im allgemeinen die Verwendung von sehr vielen kleinen Extrakteuren verhindert, obwohl sie vom Standpunkte der Extraktion aus erwünscht ist. Die Zahl der Einzelapparate einer solchen Extraktionsbatterie beträgt meist 6 – 12. Um die Diffusion zu beschleunigen, läßt man nach Möglichkeit warmes Extraktionsmittel auf das Extraktionsgut einwirken (s. Zucker, Technik der Diffusion).

Eine ähnliche Arbeitsweise ist am Platze, wenn es sich um die Entfernung (Auswaschung) von krystalloiden Stoffen aus kolloiden handelt. Diese unterscheiden sich bekanntlich dadurch, daß die krystalloiden Stoffe im Gegensatz zu den kolloiden durch eine pergamentähnliche Wand diffundieren, so daß sie sich von den kolloiden trennen. Zu solchen Prozessen finden die Osmoseapparate Verwendung (s. Osmose). Die Diffusion wird unter Umständen noch durch elektrische Einwirkung beschleunigt (Elektro-Osmose, Bd. **IV**, 401).

2. Die Beschaffenheit des Extraktionsgutes und ihr Einfluß auf die Bauart des Extrakteurs.

Wie in vielen Fällen der Technik gibt es auch bei der Extraktion keinen Apparat, welcher gleich gut die allerverschiedensten Materialien zu extrahieren gestattet. Um wirtschaftliches Arbeiten und beste Extrakte zu erzielen, muß jede Apparatur der Eigenart des zu verarbeitenden Stoffes genau angepaßt sein, so daß

eine große Zahl von Extrakteuren existiert, welche sich etwa in die nachstehend besprochenen Gruppen einteilen lassen. Die in der Einführung in die Praxis befindliche Gruppe der kontinuierlichen Extraktionsapparate soll am Schluß besprochen werden.

Die zweckmäßige Beschaffenheit des Extraktionsgutes ist eine wesentliche Voraussetzung für eine erfolgreiche Extraktion. Damit das Lösungsmittel die zu extrahierenden Stoffe aus dem Extraktionsgut aufnehmen kann, muß es mit jedem Teilchen in innige Berührung kommen und in alle Spalten und Poren des Rohstoffes eindringen können. Deshalb muß grobstückiges Extraktionsgut vor der Extraktion passend zerkleinert werden, um die dem Extraktionsmittel dargebotene Oberfläche möglichst zu vergrößern. Die Form eines feinen Pulvers ist aber nicht am besten geeignet, da in diesem Falle die Teilchen zu dicht beieinander liegen, so daß dem durchströmenden Extraktionsmittel ein großer Widerstand entgegengesetzt wird. Lehmartiges, breiiges Rohmaterial ist noch schlechter geeignet, wenn es durch das Lösungsmittel nicht zerteilt wird, weil es dem Extraktionsmittel nur eine sehr kleine Oberfläche darbietet. In solchen Fällen benutzt man zur Auflockerung gröbere, indifferente Körper, wie Sägespäne, Häcksel u. dgl., welche dem Extraktionsmittel das Vorbeiströmen an den feinen Teilchen des Extraktionsgutes erleichtern. Da derartige Auflockerungsmittel jedoch selbst auch das jeweilige Lösungsmittel aufsaugen, welches nach beendeter Extraktion entfernt werden muß, ist die Arbeit mit Auflockerungsmitteln mangelhaft. Außerdem sind Auflockerungsmittel, welche genügend indifferent und dabei doch wirksam sind, schwer zu beschaffen. Es ist besser, den Extrakteur den Eigenheiten des Materiales anzupassen, was wohl immer möglich ist, wenn laufend größere Mengen ähnlichen Materiales zu verarbeiten sind.

Die für die Extraktion am besten geeignete Form des Extraktionsgutes ist die von Spänen, Schnitzeln, Fasern oder linsenförmigen Scheibchen, weil derartige Körper, wenn sie nicht zu klein sind, genügend Zwischenräume zwischen sich lassen, um dem Extraktionsmittel den Durchtritt und das allseitige Bespülen zu gestatten. Eine sehr ungleichmäßige Größe der einzelnen Teilchen des Extraktionsgutes ist schädlich, weil es in diesem Falle beim Einfüllen vorkommen kann, daß das Feine unter der Einfüllöffnung liegen bleibt, während die gröberen Teile nach außen rollen, so daß die Mitte bedeutend schlechter durchlässig ist als das am Rande liegende Material, was eine ungleichmäßige und unvollständige Extraktion zur Folge hat.

Die Schichthöhe des Extraktionsgutes wird durch die Durchlässigkeit des Materiales bestimmt. Kann die Schichtdicke mit Rücksicht auf die Durchlässigkeit nur einige Zentimeter betragen, so bleibt nichts übrig, als das Material entweder nach dem Dekantierverfahren zu verarbeiten oder es vermittels der unten besprochenen Extraktionsfilterpressen in eine größere Zahl dünner, parallel geschalteter Schichten zu unterteilen.

Wenn die Auslaugung mit einem Lösungsmittel erfolgen soll, das sich nicht mit Wasser mischt, so ist es hier und da nötig, das Extraktionsgut zu trocknen, um das allseitige Eindringen des Extraktionsmittels zu ermöglichen. Diese Trocknung kann natürlich vorher in geeigneten Apparaten geschehen, jedoch gestatten einzelne der unten genannten Extraktionsapparate, die Trocknung vor der Extraktion im Extrakteur selbst vorzunehmen und ebenso nach beendeter Extraktion. In manchen Fällen, so z. B. bei der Extraktion von Knochen, läßt sich die Trocknung mit der Extraktion in der Weise verbinden, daß man das Lösungsmittel in Dampfform auf das Material einwirken läßt. Dabei kondensiert es sich zuerst am kalten Extraktionsgut und verdampft bei weiterem Zuströmen das Wasser, indem sich die der Verdampfungswärme entsprechende Menge Extraktionsmittel im Extraktionsgut niederschlägt und die Auslaugung bewirkt.

Die Luft, welche zwischen und in den einzelnen Stücken des Extraktionsgutes sich befindet, ist ein Hindernis für die allseitige Berührung mit dem Extraktionsmittel.

Ihre Entfernung geschieht vor allem dadurch, daß man das Lösungsmittel unten zutreten läßt. Wenn das nicht genügt, läßt sich durch Evakuieren des Extrakteurs nachhelfen oder ev. durch Einblasen von Dampf vor dem Zutreten des Lösungsmittels.

Manche Rohstoffe quellen in Berührung mit dem Lösungsmittel stark auf, worauf bei der Füllung des Extrakteurs Rücksicht zu nehmen ist. Außerdem kann dieses Aufquellen bis zu einem Verschluß der Hohlräume zwischen den einzelnen Stückchen des Extraktionsgutes führen, wodurch die Extraktion in Frage gestellt wird. Um die gleichmäßige Verteilung des Lösungsmittels auch in solchen Fällen zu sichern, kann das Lösungsmittel an verschiedenen Stellen des Extrakteurs eingeführt werden, außer der immer vorteilhaften Verteilung durch Siebböden. Am sichersten wird das Extraktionsgut bei der ersten Berührung mit dem Lösungsmittel verrührt; in einigen Fällen hilft auch scharfe Trocknung vor dem Zutritt des Lösungsmittels.

Der Baustoff des Extrakteurs richtet sich nach dem chemischen Verhalten von Extraktionsgut und Lösungsmittel. Nach Möglichkeit wird man Eisen wählen, welches ev. durch Überzüge mit chemisch widerstandsfähigeren Metallen, wie Zinn oder Blei, geschützt werden kann. Dabei ist ein besonderes Augenmerk auf festes Haften und Gleichmäßigkeit des Überzuges zu richten, damit nicht durch Risse im Überzug unbemerkt durchgetretene Flüssigkeit die Wandung des Behälters durchfrißt und die Lösung verunreinigt. Kupfer, ev. verzinnt, findet Verwendung bei der Gewinnung von Tannin und bei der Verarbeitung von anderen empfindlichen Materialien. Allenfalls ist auch Holz brauchbar, wenn niedrige Temperaturen ein Arbeiten in offenen Gefäßen gestatten oder wenn jedenfalls kein wesentlicher Überdruck zur Anwendung kommt.

Nachstehend werden nun die wichtigsten Typen von Extrakteuren besprochen, u. zw. geordnet nach dem Verwendungszwecke. Alle erwähnten Apparate arbeiten diskontinuierlich. Über kontinuierliche Extraktionsapparate s. w. u., S. 809.

a) Extrakteure für grobes, sehr leicht durchlässiges Material. Offene Behälter aus Holz kommen nur in Betracht, wenn mit Wasser oder einem kaum flüchtigen Lösungsmittel bei nicht wesentlich erhöhter Temperatur gearbeitet wird. Der chemischen Widerstandsfähigkeit des Holzes steht der Nachteil gegenüber, daß das Holz infolge seiner Porosität die jeweilige Lösung aufsaugt und festhält, so daß spätere Lösungen ev. verunreinigt werden. Deshalb kommen Holzgefäße nur in Betracht, wenn immer ein und dasselbe Material darin verarbeitet wird, wie z. B. Farbhölzer (s. Farbstoffe, pflanzliche). Es ist auch damit zu rechnen, daß aus dem Holz ausgelaugte Stoffe den Extrakt am Anfang des Arbeitens mit einer neuen Anlage verunreinigen. Das Schwinden des Holzes und die dadurch verursachte Undichtheit der betreffenden Gefäße, besonders nach Betriebsunterbrechungen oder bei Verwendung von nicht wässerigen Lösungsmitteln, erschwert ebenfalls die Verwendung dieses Baustoffes. Dem Schwinden läßt sich ev. durch Einstellen der Bottiche in ein ständig mit Wasser gefülltes Gefäß begegnen.

Stehende, geschlossene Extraktionskessel ohne Rührwerk werden meistens für verhältnismäßig grobes Material, wie z. B. Knochen, verwendet, wenn bei höherer Temperatur und mit flüchtigem Lösungsmittel gearbeitet werden soll. Nach Bedarf werden mehrere Kessel zu einer Batterie mit systematischer Auslaugung vereinigt. Um einen recht gleichmäßigen Durchtritt des Lösungsmittels zu erzielen, liegt das Extraktionsgut auf einem Siebboden, der kegelförmig ist, wenn die Entleerungsöffnung für den Extraktionsrückstand sich unter ihm befindet. Abb. 390 stellt eine derartige Anlage der Franz Herrmann G. m. b. H., Köln-Bayenthal, dar. Da seitliche Strömungen die geregelte Verdrängung der stärkeren Lösung erschweren, ist eine zylindrische Form der Kessel mit kleinem Durchmesser im Verhältnis zur Höhe vorteilhaft.

Als Beispiel für einen Einzelapparat dieser Art sei in Abb. 391 der Universalextrakteur von Jos. Merz, Brünn, dargestellt. Die Arbeitsweise mit ihm ähnelt ziemlich

der im bekannten SOXHLET-Apparat für Extraktionen im Laboratorium. Der abgebildete Apparat ist für die Verwendung von Lösungsmitteln gebaut, die leichter als Wasser sind.

Er besteht im wesentlichen nur aus zwei Teilen, nämlich dem mit dem Destillator *B* vereinigten Extraktor *E* mit Lufthahn *lu* und dem Kühler *K*, der den Kühlwassereintritt *Kü-E* und den -austritt *Kü-A* trägt sowie das Entlüftungsrohr *En-R*. Der Kühler steht mit dem Benzinreservoir *R* in Verbindung. Der Extraktor ist mit Mannloch *d* zum Füllen und Mannloch *a* zum Entleeren des Materiales versehen. Auf dem Boden des Destillators befindet sich eine Heizschlange *H* sowie ein Schnatterrohr *s*; auch auf dem Mittelboden unter dem Siebe des Extraktors *E* sind eine Heizschlange zum Anwärmen des Lösungsmittels und Schnatterrohre angeordnet und unter der Decke ein durchlochtes Einspritzrohr *k* für das Lösungsmittel. Der obere Teil *E* ist mit dem Teil *B* durch das Heberrohr *g* verbunden. Der Kühler *K* enthält ein Kühlsystem, das in einen Wasserabscheider *S* einmündet; dieser ist durch eine Rohrleitung an das Lösungsmittelreservoir *R* angeschlossen.

Der Extraktor wird durch das Mannloch *d* mit dem Extraktionsgut beschickt und aus dem Reservoir *R* das Lösungsmittel durch *r* zugelassen. Sobald die Lösung die Höhe des Hebers *g* erreicht, beginnt der Heber zu wirken und zieht die ganze Lösung von *E* nach *B* über. Durch die geschlossene Dampfschlange wird nunmehr das Lösungsmittel verdampft. Die Dämpfe steigen empor, kondensieren zum Teil an dem durch Einspritzrohr *k* frisch zufließenden Lösungsmittel, dieses gleichzeitig vorwärmend; die nicht kondensierten Dämpfe gelangen durch Rohr *N* zu dem Kühler *K* und werden dort verflüssigt. Nach Passieren des Wasserabscheiders *S* und des Reservoirs *R* fließt das Lösungsmittel automatisch nach *E* zurück. Durch geeignete Einstellung des am Heberrohr *g* befindlichen Umschaltorganes *h* wird der Ablauf der Lösung so reguliert, daß der Flüssigkeitsstand in *E* und *B* während der Extraktion konstant bleibt, so daß der Arbeitsprozeß kontinuierlich verläuft. Man unterbricht den Kreislauf des Lösungsmittels erst dann, wenn eine bei *c* gezogene Probe die Beendigung der Extraktion anzeigt. Dann wird der Zuflußhahn an *r* geschlossen und das gesamte Kondensat im Reservoir *R* aufgefangen. Aus dem Extraktor und dem extrahierten Material werden die letzten Reste des Lösungsmittels durch direkten Dampf ausgetrieben und das Extraktionsgut bei *a* entfernt. In gewissen Fällen ermöglicht der Apparat auch intermittierende Arbeitsweise, indem das im Reservoir angesammelte Lösungsmittel durch Öffnen von *r* portionsweise in den Extraktor gelassen wird.

Derartige Apparate werden in vielen Varianten gebaut. Dabei wird z. B. oberhalb des Extraktionsgutes eine Kühlschlange angebracht, von welcher das kondensierte Lösungsmittel direkt auf das Extraktionsgut tropft und durch den entgegenströmenden Dampf auf Siedetemperatur erhalten wird, was eine gewisse Dampfersparnis mit sich bringt. Man kann auch an passender Stelle des Kühlers das Lösungsmittel annähernd mit Siedetemperatur abzapfen und dem Extraktionsgut wieder zuführen (System BATAILLE, s. La Nature **1925**, 215; s. auch *Seifensieder-Ztg.* **1925**, 433). Die damit verbundene Wärmeersparnis strebt auch das *E. P.* 278 891 von J. SAVAGE, Runcorn, an, wenn, wie oben besprochen, der Lösungsmitteldampf dazu benutzt wird, das Extraktionsgut zu trocknen. Bei Verwendung mehrerer Apparate in Form einer Extraktionsbatterie mit systematischer Auslaugung ist der Destillator vom Extrakteur getrennt, und es ist für die ganze Batterie nur ein einziger vorhanden. Zwischen die einzelnen Extrakteure werden ev. Anwärmer („Kalorisatoren") für das Lösungsmittel geschaltet. Die Abb. 390 zeigt eine derartige Batterie aus

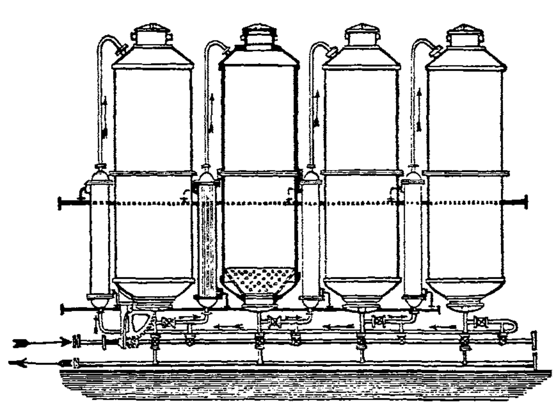


Abb. 390. Mehrkörper-Extraktionsapparat der FRANZ HERRMANN G. M. B. H., Köln-Bayenthal.

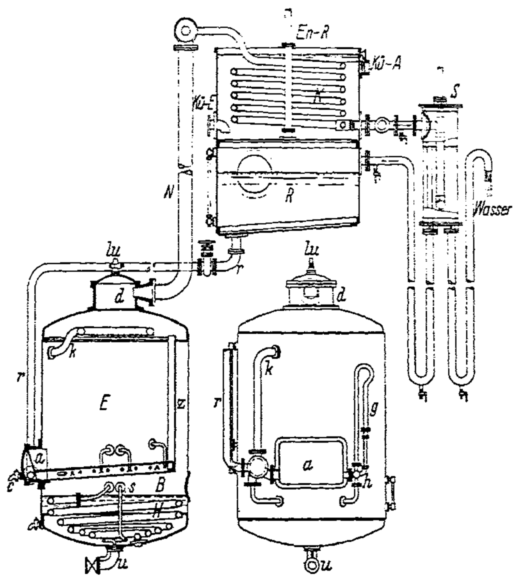


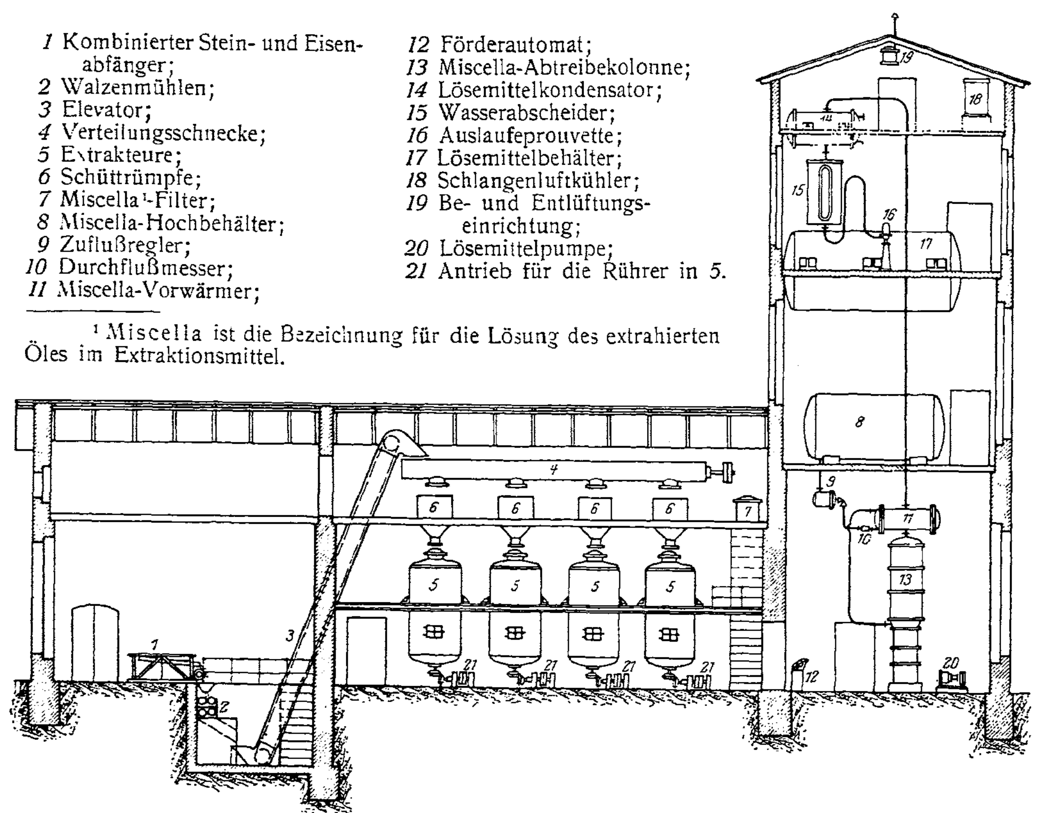
Abb. 391. Universalextrakteur von JOS. MERZ, Brünn.

4 Extrakteuren mit einem Teil der zugehörigen Rohrleitungen nach einer Ausführung von FRANZ HERRMANN G. M. B. H., Köln-Bayenthal. Bei manchen Extraktionsgütern wird in solchen stehenden Extrakteuren das Lösungsmittel durch eine Umwälzpumpe im Kreislauf durch den Kessel gepumpt (s. *D. R. P.* 459 849/459 850 von BUSS A.-G., Basel); das Abziehen der Lösung erleichtern dabei der Länge nach eingebaute Siebrohre oder bei anderen Konstruktionen seitlich angebrachte Siebflächen.

Das Entleeren der Extrakteure geschieht durch die meist unten liegende Öffnung von Hand; durch Anwendung von Druckluft, welche ev. auch beim Füllen in Betracht kommt, wollen die *D. R. P.* 431 074, 431 991 von WILHELM WIEGAND G. M. B. H., Merseburg, nachhelfen.

b) Extrakteure für mäßig gut durchlässiges Material. Der äußere Bau dieser Extrakteure ist ähnlich wie bei *a)*, jedoch wird ein Rührwerk eingebaut, um das Extraktionsgut während der Auslaugung u. s. w. durchzurühren, damit es gleichmäßig vom Extraktionsmittel durchdrungen und ev. etwas aufgelockert wird. Die Rührarme werden mit zweckentsprechenden Zacken versehen, und die Rührwellen werden in der Längsrichtung des Kessels von unten oder von oben in die meist stehenden Extrakteure eingeführt. Beim Entleeren der Extrakteure befördern die Rührarme den Extraktionsrückstand an die seitliche Entleerungsöffnung, so daß weniger Handarbeit erforderlich ist. Besondere Ausführungsformen solcher Extrakteure schützen unter anderen die *D. R. P.* 319 664, 333 492/333 493 von A. LORENZ, Hamburg, 362 156 von O. RUF, München. Mit Luftrührung bei der Wollextraktion arbeiten *D. R. P.* 234 256 u. a. (s. *Chem.-Ztg.* **1925**, 73). Die Abb. 392 zeigt den Gesamtaufbau einer solchen Anlage für Ölsaatverarbeitung der Firma FRIEDR. HECKMANN, Berlin.

Derartige Extrakteure werden im allgemeinen in Größen zwischen 2 und 8 m^3 Gesamtinhalt ausgeführt und bei größeren Leistungen zu einer Extraktionsbatterie



[1] Miscella ist die Bezeichnung für die Lösung des extrahierten Öles im Extraktionsmittel.

Abb. 392. Ölextraktion. Anlage mit kontinuierlicher Miscella-Destillation von FRIEDR. HECKMANN, Berlin.

vereinigt. Wie schon oben in der allgemeinen Vorbemerkung zu Fall *b)* angedeutet ist, sind an sich kleinere Extrakteure wünschenswert, weil bei solchen das Auswaschen und Entfernen des Lösungsmittels schneller vor sich geht; es können sich nicht so leicht tote Zonen bilden, und das Lösungsmittel muß nicht unnötig durch schon ausgewaschene Schichten strömen. Oft ist auch die Größe der Extrakteure begrenzt durch die Möglichkeit, das Lösungsmittel nach beendeter Extraktion mit Dampf rationell auszutreiben. Aus diesen Erkenntnissen heraus wird von BORSIG, Berlin-Tegel, nach System SIMON (*D. R. P.* 453 253, *E. P.* 288 670 u. a.) eine scharfsinnig konstruierte „automatische Extraktionsmaschine" gebaut, in welcher jeweils nur 60—90 *kg* Extraktionsgut verarbeitet werden. Durch die Art der Arbeitsweise ist dieses Quantum in etwa 30′ fertig extrahiert und vom Lösungsmittel befreit, so daß Extrakt und Extraktionsrückstand weitgehend geschont werden. Das Extraktionsgut befindet sich in einer rotierenden, gelochten Trommel und wird in systematischer Weise nach den oben skizzierten Grundsätzen mit immer verdünnteren Lösungen von vorhergehenden Chargen und zuletzt mit reinem Lösungsmittel ausgewaschen u. s. w. Die Trennung von Extrakt und Lösungsmittel erfolgt kontinuierlich, und alle Operationen werden durch ein mechanisches Steuerorgan veranlaßt, so daß, wenn der Apparat einmal richtig eingestellt und in Gang ist, das Beschicken und Entleeren der Trommeln für das Extraktionsgut die Hauptarbeit darstellt. Im Gegensatz zu den Batterieapparaten, welche nur für große Verarbeitungsleistungen rentabel sind, soll die Extraktionsmaschine schon bei kleineren Verarbeitungsmengen vorteilhaft arbeiten. Inwieweit der diffizile Steuermechanismus und die notwendige feine gegenseitige Abstimmung der einzelnen Apparatfunktionen der rauhen Beanspruchung des Dauerbetriebes im großen gewachsen sind, muß die Praxis im Laufe der Zeit zeigen.

An dieser Stelle sei auch noch auf die Verwendung von Zentrifugen zur Extraktion in speziellen Fällen, namentlich zum Auswaschen von krystallinischem Material (z. B. Zucker) hingewiesen; ebenso auf den Apparat von GARNIER zur Extraktion von ätherischen Ölen (s. Riechstoffe).

c) Extrakteure für feinpulveriges, schlecht durchlässiges Material. Solches Material kann durch Verrühren und Absitzenlassen nach dem Dekantierverfahren verarbeitet werden; jedoch sind namentlich bei sehr voluminös absitzendem Extraktionsgut häufige Waschungen nötig, weil jeweils nur ein kleiner Teil der Lösung klar abgezogen werden kann. Manche Materialien setzen sich überhaupt nicht klar ab. Bei klebrigem Extraktionsgut erfordert das Verrühren große Kräfte und deshalb ein äußerst stark gebautes Rührwerk. Wenn sich das Extraktionsgut mit dem Extraktionsmittel zu einem Brei verrühren läßt, welcher mittels Zentrifugal- oder sonst geeigneter Pumpen förderbar ist, empfiehlt sich die Verarbeitung in sog. Extraktionsfilterpressen. Das sind Pressen mit absoluter Auslaugung, welche eine der Durchlässigkeit des Extraktionsgutes angepaßte Kuchenstärke besitzen, die im allgemeinen zwischen 20 und 100 *mm* liegt. Das mit dem Lösungsmittel zu einem dünnen Brei verrührte Extraktionsgut wird in die Presse gepumpt und nach dem Prinzip der absoluten Auslaugung (s. Filter) mit dem Lösungsmittel ausgewaschen, wobei man durch Verwendung von verdünnten Waschlösungen zum Anrühren der nächsten Charge und zum ersten Auswaschen den Verbrauch an reinem Lösungsmittel möglichst einschränkt. Nach dem Auswaschen wird durch Einblasen von Dampf das Lösungsmittel aus dem Extraktionsrückstande abgetrieben. Bei Verwendung leicht flüchtiger Lösungsmittel bereitet die vollständige Abdichtung der Kammern der Filterpresse nach außen Schwierigkeiten, welche vor allem dadurch zu vermindern sind, daß die Filtertücher nicht über die Platten gehängt werden, weil sie sonst wie ein Docht das Lösungsmittel nach außen ziehen, wo es verdampft. Durch innerhalb der Kammern vorgesehene Befestigungsvorrichtungen für das Tuch (Nut mit eingelegter Dichtungsschnur, DEHNE, Halle), aufgeschraubte Anpreßleisten

(WEGELIN & HÜBNER, Halle) wird diesem Übelstande zu begegnen gesucht; die Abdichtung der Kammern nach außen besorgen eigens angebrachte Dichtungen. Dadurch, daß außer der Kammer selbst auch noch die in angegossenen Taschen verlaufenden Kanäle für die verschiedenen Lösungen abzudichten sind, ist jedoch die Dichtigkeit auch bei den bisher üblichen Extraktionsfilterpressen nicht vollständig befriedigend, und die Unmöglichkeit, jede einzelne Kammer zu kontrollieren und bei Bruch des Tuches u. s. w. abzusperren, schränkt die Verwendbarkeit weiter ein. Erst eine für den besonderen Zweck der Extraktion von ölhaltiger Bleicherde mit Benzin geschaffene Spezialpresse (System RÜBELMANN-LURGI, Frankfurt a. M., *D. P. a.*) besitzt diese Mängel nicht und gestattet ein in jeder Hinsicht befriedigendes Arbeiten mit flüchtigen Lösungsmitteln unter ständiger Kontrolle und unabhängiger Bedienungsmöglichkeit der einzelnen Kammern.

Wenn sich das Extraktionsgut mit dem Lösungsmittel nicht zu einem pumpbaren Brei verrühren läßt, kommen außer den in diesem Falle meist liegenden Extrakteuren mit Rührwerk besonders die im nächsten Abschnitte besprochenen rotierenden Apparate in Betracht.

d) Universal-Extrakteure. Wie schon am Anfange erwähnt, ist es nicht möglich, die allerverschiedensten Materialien in ein und demselben Apparate gleich gut zu verarbeiten. Da jedoch häufig in einer Fabrik nicht immer dasselbe Material zu extrahieren ist und andererseits es sich nicht lohnt, für die verschiedenen Materialgattungen jeweils eine eigene Apparatur aufzustellen, so nimmt man unvermeidliche Mängel mit in Kauf, wenn eine Apparatur im großen ganzen die verschiedenen in Betracht kommenden Extraktionsgüter zufriedenstellend verarbeiten läßt. Abgesehen von dem oben beschriebenen Universalextrakteur von MERZ, Brünn, welcher trotz seiner Vorteile nur mit Einschränkung für beliebige Extraktionsgüter brauchbar ist, da die vorgesehene große Schichthöhe des Materiales eine Verarbeitung von schwer durchlässigen Stoffen nicht gestattet, sind es die rotierenden Extraktionsapparate, welche als Universalapparate in Betracht kommen. Bei ihnen ist in glücklicher Weise die Schwierigkeit überwunden, welche das Verrühren eines brockigen oder klebrigen Extraktionsgutes bietet, indem der ganze liegende Kessel um seine Längsachse rotiert. Dadurch rollt das Extraktionsgut wie die Kugeln einer Kugelmühle im Lösungsmittel herum und zerteilt sich in ihm. Voraussetzung ist natürlich, daß der Kessel nicht ganz mit dem Extraktionsgut angefüllt wird, weil sonst keine gegenseitige Bewegung mehr möglich ist. In Anbetracht der großen zu bewegenden Masse eines solchen rotierenden Kessels wird dieser gern, wie die Drehöfen, mit um den Mantel gelegten Laufringen auf Rollen gelagert (s. Abb. 394); jedoch bewährt sich auch die Lagerung mittels axial an den Böden angebrachter Zapfen (s. Abb. 393). Die Bewegungsart dieser Apparate erfordert, daß möglichst sämtliche Zu- und Ableitungen durch die hohlen Wellenzapfen erfolgen, wie es die Abb. 393 eines solchen Extrakteurs von OTTO WILHELM, Stralsund, zeigt. Das Abziehen der Lösung erfolgt entweder durch Öffnungen mit Absperrorganen an einem Boden oder durch eine Filtervorrichtung im Innern des Kessels. In der Art und Anordnung dieser Filtervorrichtung unterscheiden sich hauptsächlich die verschiedenen Konstruktionen. Radial nach innen stehende und im Innern heizbare Filterköpfe besitzt die Konstruktion gemäß *D. R. P.* 289 959 und 370 665 von OTTO WILHELM (s. Abb. 393). Die nach innen stehenden Filterköpfe *F* bewirken ein vorteilhaftes Zerteilen und Durchmischen des Extraktionsgutes während der Rotation. Die Heizbarkeit des Innern der Filterrohre gemäß *D. R. P.* 370 665 ermöglicht, bei stillstehendem Extrakteur durch die beim Heizen eintretende Zirkulation der Flüssigkeit die feinen, das Filter leicht verstopfenden Teilchen von der Filterfläche abzuschwemmen, so daß das liegenbleibende gröbere Material die Verstopfung der Filterfläche beim folgenden Abziehen der Lösung verhindert. Um die Lösung durch Anwendung von Vakuum restlos absaugen zu können, ohne daß das Einziehen der Luft durch den oberen Filterteil bei

sinkendem Flüssigkeitsspiegel stört, verwendet das *D. R. P.* 347 394 (SCHLOTTERHOSE & Co., Wesermünde) Filterrohre längs einer Mantellinie (s. Abb. 394). Die Filterrohre münden bei dieser Konstruktion in eine gemeinsame angebaute Kammer; die in die Kammer ausfließende Lösung kann durch Schaugläser auf Klarheit geprüft werden. Gemäß *D. R. P.* 357 693 sind die Rohre einzeln absperrbar für Schadenfälle am Filter und zur zweckmäßigsten Arbeitsmöglichkeit bei schichtenweise absitzendem Material. Das Durchmischen befördern radial nach innen stehende

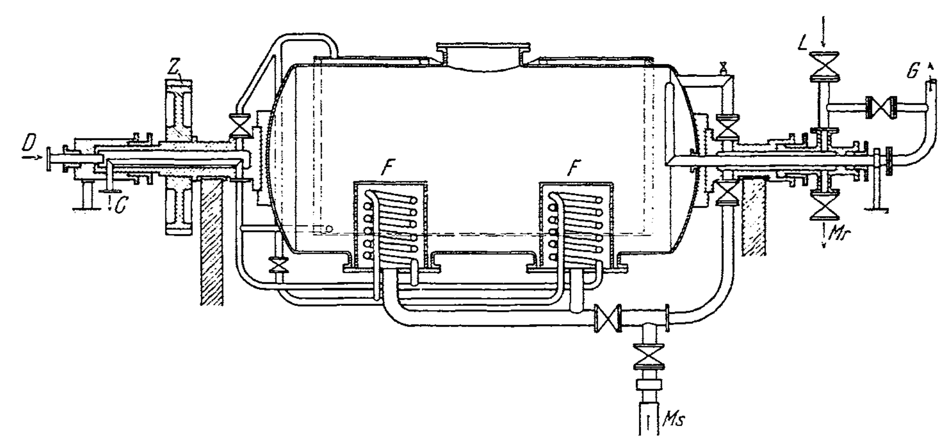


Abb. 393. Rotierender Extrakteur von OTTO WILHELM, Stralsund.
C Kondenswasser; *D* Dampfeintritt; *F* Filterköpfe; *G* Luft und Lösemittelgas; *L* Eintritt des Lösemittels; *Mr* Miscella bei rotierendem Apparat; *Ms* Miscella bei stehendem Apparat.

Schaufeln. Ein ähnlich angeordnetes Filterrohr besitzen auch die rotierenden Extrakteure gemäß den *F. P.* 623 474 von A. ACQUARONE und 639 211 von CH. LEMALE, bei welchen auch ein ebenso angeordnetes Verteilungsrohr für das Extraktionsmittel vorgesehen ist, um ev. bei ganz gefülltem, stillstehendem Extrakteur das Extraktionsgut einigermaßen gleichmäßig auswaschen zu können. Das Verteilungsrohr liegt dem Filterrohr

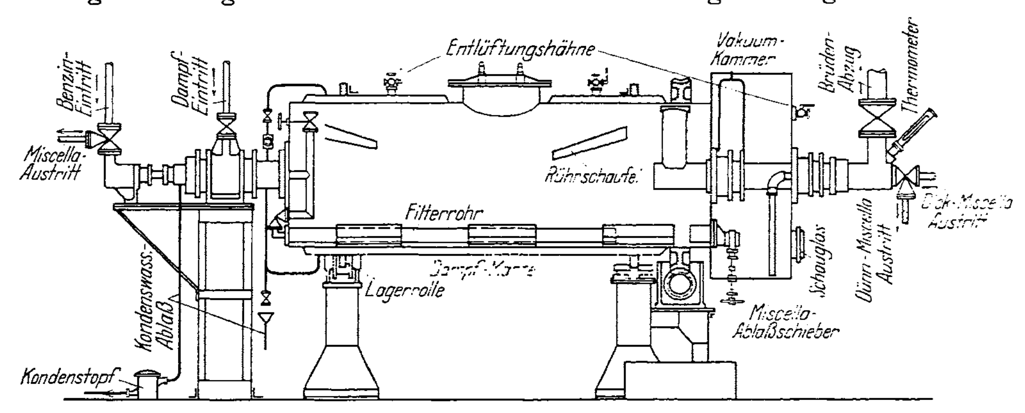


Abb. 394. Rotierender Extrakteur von SCHLOTTERHOSE & CO., Wesermünde.

diametral gegenüber. Beim *F. P.* 639 211 ist ein Vierweghahn vorgesehen, um zwecks Reinigung der Filterflächen der Rohre die Rollen beider vertauschen zu können. Dieses bekannte Reinigungsverfahren von Filterflächen durch Umkehren der Strömungsrichtung läßt sich natürlich bei allen Konstruktionen durch passende Schaltung der Rohrleitungen anwenden. Das *D. R. P.* 458 997 (V. HÄNIG & Co., Heidenau-Dresden) verwendet aus dem obengenannten Grunde eine ebene oder schwach gekrümmte, tangential am Kessel angeordnete Filterfläche. Beim *D. R. P.* 363 581 (WEGELIN & HÜBNER, Halle) besitzt das Filterrohr kreissegmentförmigen Querschnitt; der

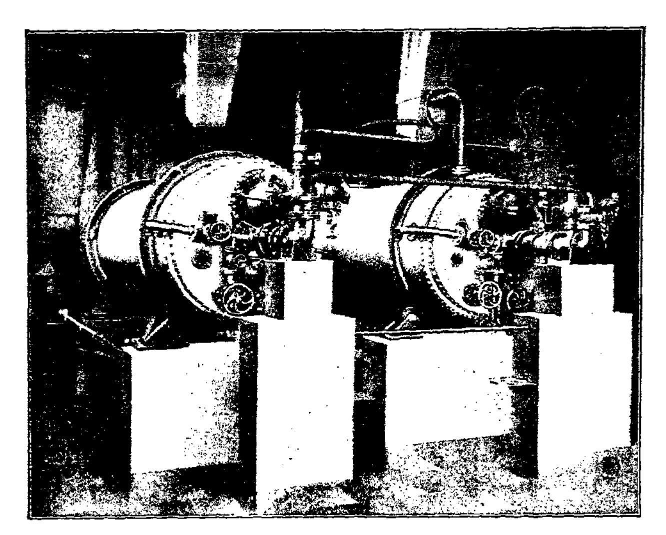


Abb. 395. Rotierender Extrakteur von SCHLOTTERHOSE & Co., Wesermünde.

zylindrische Wandteil ist der Kesselwand zugekehrt. Das *D. R. P.* 431 478 (K. NIESSEN, Pasing bei München) ordnet die Filterköpfe seitlich am Mantel so an, daß sie einzeln absperrbar sind, so daß sie auch bei gefülltem Extrakteur abgenommen und gereinigt werden können. Außerdem befindet sich im Innern des Kessels ein Vorsieb und ein schraubenförmiges Lenkorgan, welches das Extraktionsgut beim Rotieren vom Sieb wegdrängt. Welche Konstruktion man bevorzugen soll, hängt unter anderm davon ab, wie leicht in der praktischen Ausführung des Apparates das Reinigen und ev. Auswechseln des Filters sich vornehmen läßt. Die Zugänglichkeit der einzelnen Teile (Stopfbüchsen!) ist auch in Betracht zu ziehen. Nur ein längerer Probebetrieb ermöglicht ein zuverlässiges Urteil.

Eine sehr zweckmäßige Einrichtung an den rotierenden Apparaten ist der Dampfmantel, welcher gestattet, das Extraktionsgut vor der Extraktion unter Rotieren des Apparates und Absaugen der Dämpfe zu trocknen. In liegenden oder stehenden Extrakteuren mit Rührwerk ist das kaum möglich, weil abgesehen von dem schwer möglichen Rühren in einer klumpigen, feuchten Masse die gleichmäßige Berührung des Gutes mit der heißen Wand sich nicht erreichen läßt. Durch diese Möglichkeit der Verwendung als Vakuumtrockner gestatten die rotierenden Apparate sehr vorteilhaft die Verarbeitung von Fischen und ähnlichem zu entfettetem Fleischmehl durch Trocknung und nachherige Extraktion mit einem Fettlösungsmittel. Der Dampfmantel gestattet auch auf wirksame Weise die Extraktion in der Wärme, indem man bei zufließendem Manteldampf den mit Extraktionsgut und Lösungsmittel gefüllten Kessel rotieren läßt. Durch die Zuführung aller Leitungen durch die hohle Achse bieten sich die verschiedensten Arbeitsmöglichkeiten bei rotierendem oder stillstehendem Apparat, wodurch die Anpassung an vielerlei Extraktionsgüter möglich ist. Die Größe dieser rotierenden Extrakteure geht bis zu 12 m^3 Inhalt. Abb. 395 zeigt zwei solche Apparate des Systems SCHLOTTERHOSE mit den Einfüllrohren und dem Trichter, in welchen wie bei den anderen Konstruktionen beim Rotieren mit geöffnetem Füllstutzen der Extraktionsrückstand selbsttätig entleert wird. Zur Beschleunigung der Entleerung sollen die schraubenförmigen Rippen an der Innenwand des Kessels von *D. R. P.* 363 581 und 431 478 dienen. Abb. 396 zeigt die allgemeine Gesamtanordnung einer ähnlichen Anlage von FRIEDR. HECKMANN, Berlin.

3. Die Extraktionsmittel.

Wenn man die Entfernung eines verdampfbaren Stoffes aus einer Lösung durch Verdünnen seines Dampfes mit einem anderen Dampf oder mit einem indifferenten Gase außer Betracht läßt, kommen als Extraktionsmittel flüssige und feste Stoffe in Frage.

Feste Extraktionsmittel werden vor allem zur Wiedergewinnung von Dämpfen aus Gasgemischen benutzt (s. dort) und außerdem zur Entfernung von Farb- und anderen unerwünschten Stoffen aus Lösungen; weiterhin zur Gewinnung von in großer Verdünnung vorliegenden wertvollen Stoffen, wie Riechstoffen (s. d.),

Enzymen u. ä. In solchen Fällen kommen als Extraktionsmittel Stoffe in Betracht, welche wie Bleicherde (s. d., Bd. **II**, 476) und Entfärbungskohle (s. d. unter Kohlenstoff) infolge großer Oberfläche ein starkes Adsorptionsvermögen besitzen. Aus ihnen werden gegebenenfalls die angereicherten Stoffe durch geeignete flüchtige Lösungsmittel wieder extrahiert.

Flüssige, flüchtige Extraktionsmittel finden weitaus am meisten Anwendung, wobei die Art des Lösungsmittels jeweils der Natur des zu extrahierenden

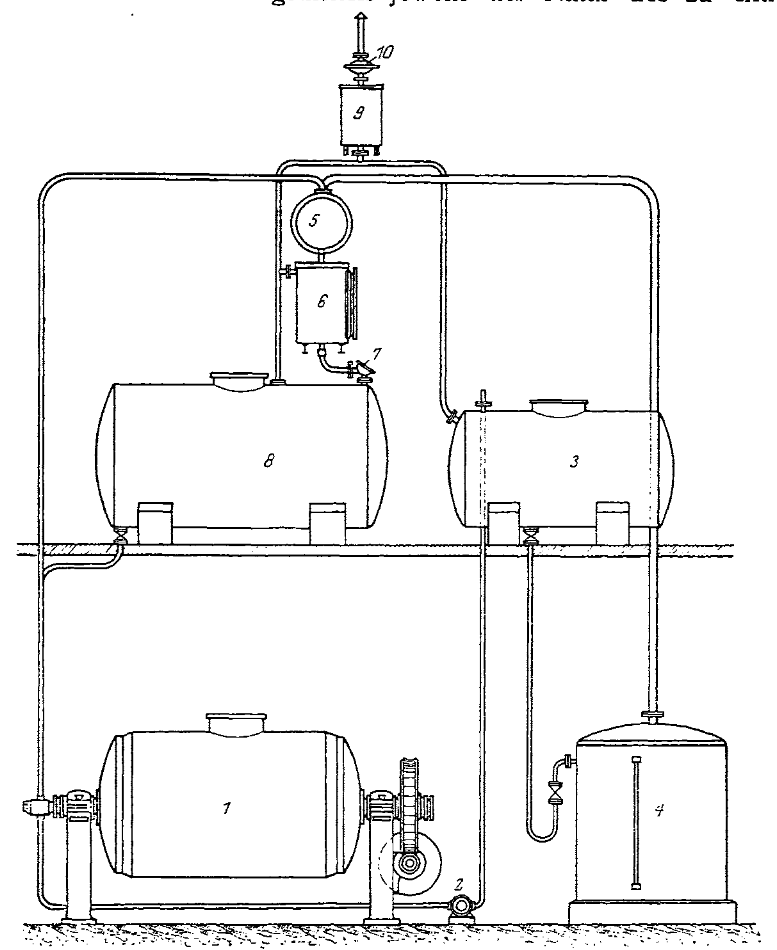


Abb. 396. Extraktionsanlage mit rotierendem Extraktor von FRIEDR. HECKMANN, Berlin.
1 Rotierender Extraktor; *2* Miscella-Pumpe; *3* Miscella-Hochbehälter; *4* Destillierblase; *5* Kondensator und Kühler; *6* Wasserabscheider; *7* Lösemittelauslauf; *8* Lösemittelhochbehälter; *9* Luftkühler; *10* Be- und Entlüftungseinrichtung.

Stoffes möglichst angepaßt sein muß. Dasjenige Lösungsmittel ist am besten geeignet, welches nur den gewünschten Stoff aus dem Extraktionsgut herauslöst. Dieser Forderung genügt nun wohl kaum ein Lösungsmittel in irgendeinem Falle; man muß sich damit begnügen, den Extrakt einigermaßen frei von unerwünschten Stoffen zu bekommen. Neben der Art der Anwendung hängt also von der Wahl des passenden Lösungsmittels ein guter Extraktionserfolg sehr stark ab. So kommen z. B. zur Extraktion von Fetten und Ölen eine Unzahl von Lösungsmitteln, vor allem Benzin und Trichloräthylen, in Betracht, von denen Benzin infolge seines spezifischen Lösungsvermögens trotz verschiedener Nachteile immer noch am meisten benutzt wird. Auch kann man sich durch Behandeln des unreinen Extraktes mit

einem anderen Lösungsmittel mit anderem Lösungsgebiet helfen. So ist z. B. Alkohol wegen seines vielseitigen Lösungsvermögens zur direkten Extraktion von Riechstoffen aus Blüten nicht so gut geeignet wie Petroläther, obwohl der letztgenannte Stoff auch Wachse und ähnliches extrahiert. Durch Überführen des Petrolätherextraktes in Alkohol läßt sich jedoch eine weitere Reinigung erzielen, weil gerade die wachsartigen Stoffe in Alkohol schlecht löslich sind. Da das jeweilige Lösevermögen meistens mit steigender Temperatur zunimmt, wendet man die Lösungsmittel nach Möglichkeit bei höherer Temperatur an, welche unter anderm vom Siedepunkt des betreffenden Lösungsmittels abhängt.

Für die Beurteilung des Preises eines Lösungsmittels nach dem Gewicht spielt das *spez. Gew.* eine große Rolle, da für die Konzentration einer Lösung nicht das Gewicht, sondern das Volumen des Lösungsmittels bestimmend ist und das Lösungsmittel alle Hohlräume des Extraktionsgutes ausfüllen muß. Maßgebend ist also der Literpreis und nicht der Kilopreis. Höheres *spez. Gew.* bedingt kleine Änderungen der Apparatur, wenn das Extraktionsgut im Lösungsmittel schwimmt; das Extraktionsgut muß dann durch einen aufgelegten Siebdeckel niedergehalten werden. Die unter 2., *c)* besprochenen Filterpressen sind vom *spez. Gew.* des Extraktionsmittels unabhängig, wenn das Rührwerk des Anrührgefäßes eine genügende Vermischung bewirkt.

Für die Bewertung eines Lösungsmittels sind außerdem von Bedeutung: spezifische Wärme, Verdampfungswärme, Siedepunkt (ev. auch der Erstarrungspunkt), Brennbarkeit, Entflammungspunkt und chemische Unveränderlichkeit. Geringe spezifische Wärme und geringe Verdampfungswärme sind erwünscht, wenn, wie es meistens der Fall ist, das Lösungsmittel einen Kreislauf im Extraktionsapparat macht, bei dem es auf den Siedepunkt erwärmt, verdampft, kondensiert und gekühlt werden muß, weil sich entsprechend die Aufwendungen für Dampf und Kühlwasser verringern. Ein sehr niedriger Siedepunkt bringt durch den hohen Dampfdruck, welchen eine solche Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur besitzt, größere Verluste mit sich, so daß Flüssigkeiten mit Siedepunkten zwischen 60 und 100° am besten geeignet sind. Bei solchen Flüssigkeiten macht auch die Kondensation der Dämpfe keine besonderen Schwierigkeiten. Bei uneinheitlichen Flüssigkeiten, wie Benzin, kommen noch die Siedegrenzen in Betracht. Sie sollen möglichst eng sein, damit nicht ein Rest von hochsiedenden Bestandteilen beim Abdampfen des Lösungsmittels schädlich hohe und lange dauernde Erhitzung notwendig macht.

Die Brennbarkeit eines Extraktionsmittels ist vielfach ein ausschlaggebender Faktor, welcher nur leider infolge besonders günstiger Eigenschaften gerade des Benzins nicht voll berücksichtigt werden kann. Auf dem Gebiet der Fettextraktion gibt es wohl in den zahlreichen chlorhaltigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, besonders in Trichloräthylen (Tri) (s. Bd. I, 160 und *E. P.* 265 212 der *I. G.*), unbrennbare Extraktionsmittel von sehr guter Lösefähigkeit und auch sonst günstigen Eigenschaften. Trotzdem wird noch immer das feuergefährliche Benzin bevorzugt, weil es in viel geringerem Maße unerwünschte Stoffe mit dem Öl zusammen extrahiert, deren nachträgliche Entfernung große Schwierigkeiten macht. Wichtig sind auch die Grenzen, innerhalb deren ein Lösungsmitteldampf-Luft-Gemisch explosibel ist. Je enger diese Grenzen sind, desto eher wird man die Feuergefährlichkeit an sich mit in Kauf nehmen. In dieser Hinsicht ist Benzin günstig (2,5—4,8% Dampfgehalt in Luft). Beeinträchtigt wird diese Eigenschaft dadurch, daß das Explosionsgebiet bei geringer Benzindampfkonzentration liegt. Der in südlichen Ländern immer noch viel verwendete Schwefelkohlenstoff ist sehr ungünstig, da sich sein Dampf schon an etwa 180° heißen Flächen entzündet. Nebenbei sei auch auf die an trockenen Treibriemen und beim Ausströmen aus Öffnungen sich entwickelnde Reibungselektrizität als nicht zu unterschätzende Gefahrenquelle hingewiesen. Vermindert wird die Gefahr durch leitend machende Zusätze zum Lösungsmittel („Richterol") und Erdung der Riemenausrücker und Apparate, ev. dauernde Feuchthaltung der Riemen.

Die chemische Indifferenz eines Extraktionsmittels ist wegen der Baustoffe der Apparatur wichtig. In dieser Richtung liegen die Nachteile einiger der nicht brennbaren Chlorkohlenwasserstoffe, welche mit Wasser mehr oder minder unter Entwicklung von Chlorwasserstoff Zersetzung erleiden. Tetrachlorkohlenstoff kann aus diesem Grunde nicht in eisernen, unverbleiten Apparaten verwendet werden. Bei der Verwendung von Tri zeigten sich in dieser Beziehung keine bedeutenden Nachteile. Unter Umständen ist auch mit einem Verharzen des Extraktionsmittels zu rechnen.

Die hauptsächlich in Betracht kommenden Lösungsmittel sind mit ihren wichtigsten Daten nachstehend aufgeführt.

	Spezifisches Gewicht	Siedepunkt	Spezifische Wärme	Verdampfungswärme
Benzin	{ 0,64 – 0,66	40 – 70°	0,53	81
	{ 0,70 – 0,72	80 – 110°	0,51	76
Benzol	0,879	80,5°	0,43	94
Äthylalkohol (100%ig)	0,794	78,3°	0,60	05
Äthyläther	0,720	34,6°	0,55	288
Aceton	0,797	56,5°	0,53	25
Wasser	1,00	100°	1,00	137
Schwefelkohlenstoff	1,290	46,3°	0,24	585
Trichloräthylen	1,471	87,0°	0,22	57
Tetrachlorkohlenstoff	1,602	76,7°	0,21	46

Von mehr zu Spezialzwecken bestimmten oder empfohlenen Lösungsmitteln seien noch erwähnt die hydrierten Naphthaline, besonders Tetralin (*D. R. P.* 320 807 der TETRALIN G. M. B. H., Berlin; *D. R. P.* 425 511 von J. D. RIEDEL A. G., Berlin – Britz; *E. P.* 234 564 von H. NOVAK und J. TREBICKY, Prag; Anwendung unter Druck gemäß *D. R. P.* 411 540 von E. BERL, Darmstadt), zur Extraktion von bituminösem Material, hydriertes Benzol und seine Abkömmlinge (*F. P.* 638 909 von SYNDICAT D'ÉTUDES DES MATIÈRES ORGANIQUES), kernhalogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe (*A. P.* 1 610 270 von J. EHRLICH, Belleville N. J.), flüssiges Schwefeldioxyd (EDELEANU-Verfahren, s. Erdöl; *E. P.* 284 327 von R. R. ROSENBAUM, Chicago).

4. Gewinnung des extrahierten Stoffes aus der Lösung.

In den weitaus meisten Fällen erfolgt die Gewinnung des extrahierten Stoffes aus der Lösung durch Verdampfen des Lösungsmittels in einer passend ausgerüsteten Destillierblase. Bei empfindlichen Stoffen ist auch die Anwendung von Vakuum zur Herabsetzung der Verdampfungstemperatur nötig (s. Abdampfen, Bd. **I**, 1). Die Entfernung der letzten Lösungsmittelreste würde bei unbeschränkt löslichen Stoffen wegen der starken Dampfdruckerniedrigung der sehr konzentrierten Lösung eine schädlich hohe Erhitzung nötig machen, welche dadurch vermieden wird, daß man in die Lösung direkten Dampf oder ev. ein indifferentes Gas einbläst, wodurch das Lösungsmittel vollends entfernt wird. In gewissen Fällen erfolgt die Trennung von Lösungsmittel und Extrakt durch Ausfällen des Extraktes, indem ein Stoff zugesetzt wird, welcher mit dem Extrakt eine schwer lösliche Verbindung bildet, oder dadurch, daß der extrahierte Stoff in der durch den Zusatz entstehenden Mischung nicht löslich ist. Besonders bei empfindlichen Extrakten wird man zu einem solchen Verfahren greifen (s. z. B. *E. P.* 284 668 von A. EHRENREICH, London) oder, wenn durch den Zusatz unerwünschte, mitextrahierte Stoffe ausgeschieden werden können, wie z. B. Neutralöle durch Wasserzusatz aus alkoholischen Extrakten von fettsäurehaltigem Öl (*D. R. P.* 417 964 von K. KUBIERSCHKY, Eisenach, *F. P.* 575 053 von E. R. GAUDAT).

Die skizzierte Arbeitsweise bringt es mit sich, daß die Destillierblase abwechselnd gefüllt und entleert werden muß, wobei sowohl die in ihr aufgespeicherte Wärme zum Teil verloren geht als auch durch das abwechselnde Ein- und Austreten von Luft Verluste durch unkondensierbaren Lösungsmitteldampf

entstehen. Weiter erfolgt die Vertreibung der letzten Lösungsmittelreste aus großen Extraktmengen langsamer als aus kleinen Portionen, so daß die Extrakte länger erhitzt (gequält) werden müssen. Aus den genannten Gründen ersetzt man womöglich die Destillierblase auch bei diskontinuierlich arbeitenden Extrakteuren durch eine kontinuierlich arbeitende Vorrichtung in der Art der Kolonnenapparate (s. Destillation, Bd. **III**, 598). Eine solche Vorrichtung ist auf Abb. 391 angedeutet. Die kontinuierlichen Extraktionsverfahren (s. u.) benutzen ebenfalls derartige Vorrichtungen.

5. Entfernung des Lösungsmittels aus dem erschöpften Extraktionsgut.

Es gelten dieselben allgemeinen Prinzipien wie bei 4., nur erfordert die unhomogene Beschaffenheit des Materiales oder eine Veränderung desselben durch die Wasseraufnahme beim Ausdämpfen einige besondere Manipulationen. Zuerst sind die dem Extraktionsrückstand anhängenden Lösungsreste so weit wie möglich zu entfernen, bevor man durch Einwirkung von Wärme den Rest des Lösungsmittels verflüchtigt. Die Entfernung der anhängenden Lösung kann durch Auspressen geschehen, namentlich bei Lösungsmitteln, deren Verflüchtigung an der Luft ohne Bedeutung ist. Im anderen Falle muß das Auspressen in geschlossener Apparatur geschehen (z. B. *D. R. P.* 356304 von PH. L. FAUTH, Dotzheim; 428790 von M. WILBUSCHEWITSCH, Zürich). Wenn das Auspressen nicht angängig oder unvorteilhaft ist, läßt sich vielleicht durch Zentrifugieren etwas erreichen; auch bei Verfahren, die ohne eigentliche Zentrifuge arbeiten, wird doch nach Möglichkeit die Zentrifugalkraft zur Entfernung des letzten Lösungsmittels mit herangezogen (vgl. *D. R. P.* 453253 von SIMON BROS. LTD., London; s. Abschn. 2*b*).

Der letzte Rest des Lösungsmittels wird bei nichtwässerigem Extraktionsmittel durch eingeblasenen Dampf ausgetrieben, u. zw. läßt man, wenn eine allzu starke Anfeuchtung mit Wasser vermieden werden soll, zuerst den Dampf des Lösungsmittels eintreten, bis der Extraktionsrückstand dessen Temperatur angenommen hat, wobei das kondensierte Lösungsmittel zum Teil abfließt. Darnach vertreibt man die letzten Reste des Lösungsmittels durch direkt eingeblasenen Wasserdampf. Wenn mit ungleichmäßigem Ausdämpfen und der Bildung von nicht ausgedämpften Nestern zu rechnen ist, ist es nötig, das Extraktionsgut während des Ausdämpfens durchzurühren, wodurch auch das Ausdämpfen beschleunigt wird. Soll das Extraktionsgut trocken den Apparat verlassen, so muß durch indirekte Heizung die nötige Wärme zugeführt und ev. der Lösungsmitteldampf durch Evakuieren entfernt werden. Zu dieser Arbeitsweise sind fast nur die rotierenden Extrakteure geeignet, weil sie ein verhältnismäßig leichtes Durchmischen des extrahierten Materiales gestatten, so daß alle Teile mit der heißen Wand in Berührung kommen können. Bei den Extraktionsfilterpressen läßt sich durch Einbau heizbarer Filterplatten auch ein trockener Rückstand erzielen.

Die Benutzung eines Rührwerkes im Extrakteur ist in klebendem Material wegen des großen Widerstandes kaum möglich. Wird jedoch auf die Trockenheit des Extraktionsrückstandes kein Wert gelegt, so kann die Masse durch Zusatz von genügend Wasser verrührbar gemacht und in diesem Zustande durch Aufkochen mit direktem Dampf vom Lösungsmittel befreit werden.

6. Wiedergewinnung wertvoller Extraktionsmittel.

Die bei den vorstehend besprochenen Operationen entweichenden Dämpfe werden in diesem Falle durch passende Kühler kondensiert, so daß das Lösungsmittel möglichst restlos wieder dem Extraktionsprozeß zugeführt werden kann. Zur Kondensation kommen die üblichen Kühler in Betracht (s. Destillation, Bd. **III**, 598). Direkte Kühlung durch Einspritzen von Wasser ist nicht zu empfehlen, da durch die wenn auch geringe Wasserlöslichkeit aller Extraktionsmittel Verluste

entstehen. Bei der Konstruktion der Kühler ist darauf Bedacht zu nehmen, daß die einzelnen Teile leicht zugänglich und auswechselbar sind, da ev. flüchtige Verbindungen aus dem Extraktionsgut oder Extrakt mit der Zeit besonders an Ansatzstellen und Bögen zerstörend auf die Kühlrohre einwirken. Außerdem ist damit zu rechnen, daß durch aus dem Extraktionsgut mitgerissene feinste Teilchen Verstopfungen entstehen, deren Beseitigung leicht möglich sein muß.

Zur Abscheidung des durch Kondensation des Wasserdampfes vom Ausdämpfen her entstandenen Wassers dienen die sog. Wasserabscheider oder Florentiner Flaschen (s. Destillation Bd. **III**, 621, Abb. 204). Um bei plötzlich auftretendem Überdruck in der Apparatur zu verhindern, daß der ganze Inhalt des Wasserabscheiders durcheinandergewühlt oder gar hinausgeschleudert wird, ist eine Konstruktion gemäß Abb. 397 zu empfehlen (Sicherheitswasserabscheider). Bei dieser Konstruktion wird ev. nur der verhältnismäßig geringe Inhalt des Schwanenhalsrohres hinausgeworfen, und die Stöße bewirken kein Verrühren des Abscheiderinhaltes. Die gegenseitige Höhe der Abflußrohre bestimmt sich aus dem *spez. Gew.* des Extraktionsmittels. Genügende Weite des Abflußrohres zum Vorratsbehälter und genügende Größe des Abscheiders sind Bedingung für ein einwandfreies Funktionieren.

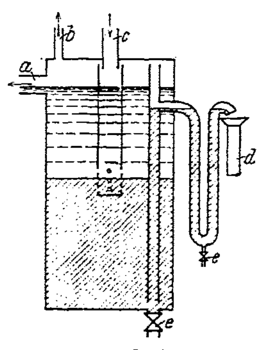


Abb. 397. Sicherheits-Wasserabscheider. *a* Zum Reservoir; *b* Luftleitung; *c* vom Kondensator; *d* Wasserablauf; *e* Entleerungshähne.

Wenn zur Extraktion mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie z. B. Alkohol, verwendet werden, muß an die Stelle des Wasserabscheiders eine Rektifiziervorrichtung vor dem Kühler treten. Betreffend Rückgewinnung der vom Kühler nicht verdichtbaren Dämpfe s. Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel.

Im Interesse einer möglichst guten Wärmeökonomie wird der bei den verschiedenen Operationen entweichende Dampf in Wärmeaustauschapparaten zum Vorwärmen des Lösungsmittels oder der abfließenden Lösung verwendet (s. *Seifensieder-Ztg.* **1925**, 432).

7. Kontinuierliche Extraktionsverfahren.

Da alle diskontinuierlichen Verfahren trotz größter Vervollkommnung relativ viel Beaufsichtigung und Handarbeit erfordern und Verluste an Lösungsmittel durch Luftwechsel beim Füllen der Behälter aufweisen, geht das Streben besonders in der Ölsaatextraktion, welche oft Hunderte von Tonnen im Tage extrahieren muß, schon seit langem dahin, die Extraktionsprozesse kontinuierlich auszugestalten. Leider ist für diese Bestrebungen der Umstand ein Haupthindernis, daß jedes Extraktionsgut individuell behandelt sein will, während der Hauptvorteil kontinuierlicher Verfahren, namentlich bei gleichbleibender Arbeitsweise, mit sehr großen Mengen ein und desselben Materiales in Erscheinung tritt. Der Grundgedanke aller kontinuierlichen Extraktionsverfahren ist der, sowohl das Extraktionsgut als auch das Extraktionsmittel in stetiger Bewegung durch die Apparatur zu führen, an deren Austritt das erschöpfte Gut kontinuierlich vom Lösungsmittel befreit wird. Nebenher erfolgt die Trennung von Extraktionsmittel und Extrakt ebenfalls kontinuierlich.

Für die Arbeit mit wässerigen Lösungen technisch gut durchgebildet und in vielen Zweigen der chemischen Industrie mit Erfolg in Gebrauch ist das Gegenstromdekantations-Verfahren der DORR G. M. B. H., Berlin. Das Verfahren ist ein kontinuierlich arbeitendes Absitzverfahren. Das Extraktionsgut wird in Form eines Schlammes durch Membranpumpen in genau regelbarer Weise am Boden des ersten sog. „Eindickers" abgezogen und beim Einlauf in den nächsten Absitzbehälter (Eindicker) mit Frischwasser bzw. Überlauflösung aus dem übernächsten Absitzbehälter vermischt. Der in der Mitte des Eindickers eingetragene Schlamm

strömt radial dem Umfange des Behälters zu, so daß die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit allmählich abnimmt und auch die feinsten Teilchen unbehindert zu Boden sinken können, wo sie einen Dickschlamm bilden. Dieser wird durch ein Krählwerk zur Austrittsöffnung befördert und durch weitere „Eindicker" gepumpt, bis die Auslaugung vollendet ist. Die *konz.* Lösung verläßt die Batterie am entgegengesetzten Ende. Zur Verarbeitung gröberer fester Stoffe wird an Stelle der Eindicker ein sog. Gegenstrom-Waschklassierer verwendet.

Das Verfahren ist bei der Herstellung von Bichromaten aus Chromeisenstein (Bd. **III**, 408) eingehend beschrieben. Es leistet ferner zur Herstellung von Phosphorsäure aus Rohphosphaten und Schwefelsäure, Aluminiumsulfat aus Bauxit, Gewinnung von Natronlauge durch Kaustifizierung von Soda, Gewinnung von Blanc fixe aus Bariumchlorid und Schwefelsäure u. s. w. gute Dienste.

Von den zur Extraktion mit flüchtigen, wertvollen Lösungsmitteln vorgeschlagenen Apparaten seien nun noch einige Typen erwähnt.

Im Prinzip sehr einfach ist die Arbeitsweise des *E. P.* 278 145 von CH. DOWNS und R. A. BELLWOOD, Hull. Das passend zerkleinerte, automatisch aufgegebene Extraktionsgut wird auf einem endlosen Siebbande abwechselnd mit dem Extraktionsmittel besprengt und darnach von der anhängenden Lösung durch Absaugen befreit; am Schluß gelangt es in eine längere Transportschnecke und wird dort durch Einwirkung von Wärme und direktem Dampf vom Lösungsmittel befreit („Ausdämpfschnecke"). Ähnlich, jedoch mit in verhältnismäßig kleine Portionen geteiltem Extraktionsgut arbeiten die Vorrichtungen, welche nach Art eines Becherwerkes das Extraktionsgut in Einzelbehältern mit gelochten Böden dem darauf tropfenden und durchsickernden Lösungsmittel entgegenführen (z. B. *D. R. P.* 322 446 von H. BOLLMANN, Hamburg). Dabei erfolgt die Füllung und Entleerung der Becher natürlich selbsttätig und das Entfernen der letzten Lösungsmittelreste ebenfalls in Ausdämpfschnecken (*D. R. P.* 324 142 von H. BOLLMANN).

Die Verwendung von Förderschnecken auch für den Zweck der Extraktion an sich wurde schon häufig versucht, z. B. auch im *D. R. P.* 356 304 von FAUTH, Dotzheim, und 428 790 von M. WILBUSCHEWITSCH, Zürich. Bei diesen beiden Verfahren wird das Extraktionsgut in bestimmten Abständen ausgepreßt, wodurch eine bedeutende Ersparnis an Lösungsmittel erzielt wird. Das *D. R. P.* 377 216 von M. WHITCHEAD und E. SCOTT, Knigston-upon-Hull, behandelt ein ähnliches Verfahren. Das Verfahren gemäß *D. R. P.* 398 486 von S. A. DES ÉTABLISSEMENTS A. OLIER, CLERMONT-FERRAND arbeitet mit senkrecht stehenden Schnecken (vgl. auch die Löseschnecken der Kaliindustrie).

Um das mit der Verwendung einer Transportschnecke für die Extraktion verbundene Zerreiben des Extraktionsgutes und unangenehme Schlammbildung zu vermeiden, soll beim *D. R. P.* 397 333 von A. STREPPEL und MINERALÖLGEWINNUNGS-G. M. B. H., Berlin-Dahlem, das Extraktionsgut mittels einer außerhalb liegenden Nachschubvorrichtung, z. B. eines Kolbens, durch das Lösungsmittel gedrängt werden, welches sich in einer Art von U-Rohr befindet; an diese schließt sich der Raum zum Austreiben des Lösungsmittels an. Von der konstruktiven Durchbildung im einzelnen auf Grund praktischer Erfahrung hängt es ab, ob mit der Zeit die kontinuierlichen Verfahren bei großen Anlagen, besonders in der Ölsaatverarbeitung, die stehenden Extrakteure verdrängen. Vereinzelte Anlagen haben ihre praktische Brauchbarkeit in bestimmten Fällen erwiesen.

8. Verlustquellen bei der Extraktion.

Soweit nicht aus den theoretischen Gründen, welche oben unter 1. besprochen wurden, Verluste an Extrakt durch nicht vollständige Extraktion eintreten, können sie über das normale Maß dadurch steigen, daß beim Verdampfen die Extraktlösung in den Kühler überschäumt. Dadurch enthält das Lösungsmittel von vorn-

herein schon den zu extrahierenden Stoff in wechselnder Konzentration, so daß eine praktisch vollständige Extraktion nicht möglich ist. Es muß also in solchen Fällen durch Einbau von Schaumabscheidern zwischen Destillierblase und Kühler diese Verlustquelle beseitigt werden.

Wenn der Extraktionsrückstand wertvoll ist, erfordert seine Befreiung vom Lösungsmittel besondere Sorgfalt. So tritt z. B. bei der Knochenextraktion Zersetzung der Leimsubstanz ein, wenn bei Atmosphärendruck direkt Wasserdampf eingeblasen wird; durch Ausdämpfen im Vakuum können die Verluste vermieden werden. Außerdem kann bei Staub entwickelndem Extraktionsrückstande eine Fortführung desselben stattfinden, welche besonders auch wegen der Möglichkeit von Verstopfungen vermieden werden muß. Das hiergegen meist angewendete Mittel ist Anfeuchtung des Extraktionsrückstandes.

Ein wichtiges Kapitel bilden die Lösungsmittelverluste bei wertvollen Lösungsmitteln. Sie entstehen hauptsächlich durch mangelhafte Trennung von Wasser und Lösungsmittel in den Wasserabscheidern, durch die, wenn auch geringe, Wasserlöslichkeit aller gebräuchlichen Lösungsmittel und durch die Bildung unkondensierbarer Gemische von Luft und Lösungsmitteldampf. Die Vermeidung dieser Verluste ist nur zum Teil möglich.

Die Verluste durch mangelhafte Abtrennung des Wassers in den Wasserabscheidern werden einerseits durch unzweckmäßige Konstruktion dieser Apparate verursacht, wie unter 6. erwähnt wurde, andererseits durch Emulsionsbildung zwischen Lösungsmittel und Wasser. Diese wird durch mitgerissene feste Teilchen aus dem Extraktionsrückstande stark befördert und auch durch flüchtige Stoffe aus dem Extrakt, welche in das Wasser übergehen und dort emulgierende Wirkungen entfalten. Der Verlust an Lösungsmittel durch die Wasserlöslichkeit läßt sich nur teilweise vermeiden, indem man durch sorgfältige Wärmeökonomie die Menge des abzuscheidenden Wassers möglichst gering hält. Im Notfall kann durch geeignete Destillation oder durch Ausziehen des Lösungsmittels aus dem Wasser mit einem schwer flüchtigen Stoff (s. Extraktion aus Flüssigkeiten) eine Wiedergewinnung versucht werden.

Wohl der bedeutendste Verlust an Lösungsmittel entsteht durch die Bildung unkondensierbarer Lösungsmitteldampf-Luft-Gemische. Diese Bildung findet umsomehr statt, je mehr Hohlräume beim Füllen in den Extrakteuren bleiben, da beim Zutreten des Lösungsmittels die darin enthaltene Luft sich mit Lösungsmitteldampf mischt und entweichen muß. Im wesentlichen bieten sich 3 Wege zur mindestens teilweisen Beseitigung dieses Übelstandes:

a) die Evakuierung des betreffenden Extrakteurs oder Destillierkessels vor dem Zutritt des Lösungsmittels bzw. der Lösung, welche jedoch an die Dichtigkeit der Apparatur ziemlich hohe Anforderungen stellt;

b) die Verwendung immer desselben Lösungsmitteldampf-Luft-Gemisches zum Nachströmen beim Entleeren bzw. Entweichen bei der Füllung der Kessel. Dies wird dadurch bewerkstelligt, daß man das entweichende Gemisch in einer gasbehälterartigen Vorrichtung aufbewahrt und für sorgfältige Anpassung des Druckes an die vorliegenden Arbeitsbedingungen sorgt, damit nicht durch Über- oder Unterdruck zur Unzeit ein Aus- oder Einströmen am falschen Orte stattfindet (*D. R. P.* 383 432 von S. ZIPSER, Wien; s. *Seifensieder-Ztg.* **52**, 389 [1925]);

c) die Wiedergewinnung der entweichenden Dämpfe durch Adsorption an aktive Kohle oder Auswaschen mit schwerflüchtigen Flüssigkeiten (s. Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel).

Die Verfahren gemäß *c)* führen bei sachgemäßer Ausführung wohl am besten zum Ziel, wenn auch der Ertrag um die unvermeidlichen Betriebskosten vermindert wird.

Extraktion aus Flüssigkeiten (mit flüssigen Extraktionsmitteln).

Für die Extraktion aus Flüssigkeiten kommen von flüssigen Extraktionsmitteln nur solche in Betracht, welche sich in der zu extrahierenden Flüssigkeit möglichst wenig lösen und dabei für den zu gewinnenden Stoff ein recht gutes Lösevermögen besitzen. Die Stärke der gewinnbaren Extraktlösungen wird durch den Verteilungssatz bestimmt, welcher besagt, daß die Gleichgewichtskonzentrationen in den beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten in einem konstanten Verhältnis stehen, unabhängig von der absoluten Konzentration der Lösungen. Das Verhältnis ist bestimmt durch die Löslichkeit des zu gewinnenden Stoffes in den ihm zur Verfügung stehenden Flüssigkeiten. Daraus geht hervor, daß der Konzentration der Lösungen, ähnlich wie oben im Fall 1. *b)*, eine Grenze gesetzt ist und daß die vollständige Extraktion praktisch nicht durchführbar ist. Bei intermittierender Arbeitsweise ist es besser, das Extraktionsmittel in vielen, kleinen, gleich großen Portionen zu verwenden als in wenigen großen. Die innige Berührung von Extraktionsgut und Extraktionsmittel ist bei Flüssigkeiten schwieriger als bei festen Extraktionsgütern zu erreichen. Sie kann dadurch geschehen, daß man die beiden Flüssigkeiten auf einem sehr langen Wege (Schlangenrohre od. dgl.) gegeneinander strömen läßt oder miteinander verrührt oder schüttelt. Nach der gegenseitigen Berührung müssen die Flüssigkeiten jeweils wieder getrennt werden, was durch Stehenlassen oder in Apparaten nach dem Prinzip der Florentiner Flaschen geschieht. Voraussetzung dafür ist ein genügender Unterschied im *spez. Gew.* Störender Emulsionsbildung kann ev. durch Anwendung eines anderen Extraktionsmittels oder durch Zusatz von Stoffen, welche die Oberflächenspannung der Lösungen verändern, begegnet werden.

Die einfachsten Apparate sind Rührkessel, in welchen die Mischung der beiden Flüssigkeiten stattfindet. Um eine innige Vermischung zu erzielen, ist es zweckmäßig, die Kessel liegend anzuordnen, weil dann das Rührwerk die schwerere Flüssigkeit nicht so hoch emporwirbeln muß. Gute Durchmischung erzielt man ferner, wenn man das fein verteilte, spezifisch leichtere Lösungsmittel durch das Extraktionsgut in einem hohen, engen Behälter aufsteigen läßt. Durch eingebaute Siebe oder Füllkörper in der Art der RASCHIG-Ringe wird das geradlinige Aufsteigen erschwert, so daß die Berührung inniger wird. Die Abb. 398 zeigt einen solchen Apparat.

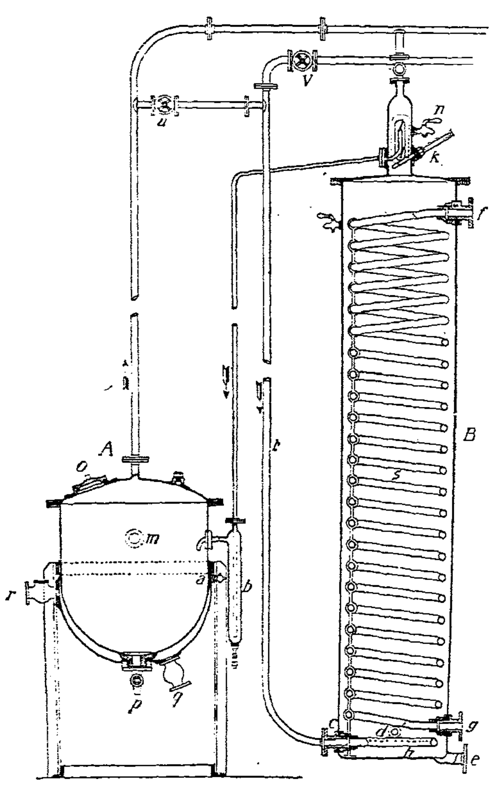


Abb. 398. Flüssigkeits-Extraktionsapparat.

Die schwerere Flüssigkeit befindet sich im Gefäß *B* (Abb. 398); die leichtere wird durch ein im Gefäß mit Löchern versehenes Rohr *V, t, d* unten eingeführt, um in Form von kleinen Tropfen emporzusteigen. Diese sammeln sich oben, durch 2 gegenüberliegende Gläser sichtbar, an. Es wird die leichtere Flüssigkeit nach Bedarf durch das Rohr *b* in die Destillierblase *A* abgelassen und aus dieser verdampft, während das aus der schwereren Flüssigkeit Aufgenommene (Extrahierte) in ihr zurückbleibt. Der aus der Destillierblase *A* entweichende Dampf kann entweder in einem (nicht gezeichneten) Kühler niedergeschlagen und zu neuer Aufnahme durch das mit Löchern versehene Rohr *V, t, d* unten in das Gefäß geführt zu werden, oder es kann der Dampf aus der Destillierblase durch *u* und dasselbe Rohr *t* direkt in die schwerere Flüssigkeit gelangen. Geschieht dies, so muß die Flüssigkeit im Gefäß *B* gut gekühlt werden, wozu die darin angebrachte Kühlschlange *s* benutzt wird. Der

kondensierte Dampf des leichten Lösungsmittels geht wie vorher durch *b* nach *A*. Die in der Rohrleitung angeordneten Hähne dienen dazu, den Apparat für die beiden verschiedenen Benutzungsarten verwendbar zu machen.

Bei spezifisch schwererem Lösungmittel ist der Apparat sinngemäß umzugestalten. Eine wirkungsvolle Kombination der beiden genannten Verfahren enthält das *D. R. P.* 397 599 und 399 293 von KL. APPUHN, Altona-Othmarschen, C. BRÜGMANN, Hamburg, und A. NIELSEN, Wandsbeck, indem das Extraktionsmittel durch die hohlen Rührarme des Rührwerkes unten bzw. oben zugeleitet wird, so daß eine sehr innige Berührung gewährleistet ist. Weiter läßt sich auch so arbeiten, daß man das Extraktionsgut über Füllkörper in einem passenden Kessel herabrieseln läßt und das Extraktionsmittel in Dampfform zuleitet, so daß es sich an der großen Oberfläche des Extraktionsgutes kondensiert und den darin enthaltenen Stoff auflöst. Beim Weiterströmen gelangen die beiden Flüssigkeiten in einen Trennbehälter, von dem aus die Lösung des gewünschten Stoffes zum Destillator und das Extraktionsgut in einen zweiten und ev. dritten Extrakteur derselben Art geleitet wird. Diese Apparatur arbeitet also kontinuierlich. Das Verfahren findet unter anderen zur Phenolgewinnung aus Abwässern Verwendung (s. *Chem.-Ztg.* **1925**, 325). Ebenfalls kontinuierlich in Kolonnenapparaten arbeitet das Verfahren gemäß *D. R. P.* 289 126 von K. KUBIERSCHKY, Eisenach.

Für die Trennung von Lösungsmittel und Extrahiertem bzw. von Extraktionsrückstand und Lösungsmittel gilt sinngemäß das oben unter 4. und 5. Gesagte. Die letztgenannte Operation ist nötig, weil alle Flüssigkeiten etwas ineinander löslich sind (vgl. auch das EDELEANU-Verfahren bei Erdöl, Bd. **IV**, 569).

Literatur: E. SCHÄCHTERLE, Die Extraktionsapparate. Berlin 1927. *F. Pollmann.*

F

Faex medicinalis, medizinische Hefe, Trockenhefe (*Merck*), gereinigte, entbitterte, untergärige Bierhefe, innerlich als lindes Abführmittel, bei Furunkulose, äußerlich bei nässenden Flechten und Geschwüren als Desodorans. Auch in Präparaten, wie Furunkulin, Levuretin, Levurinose, Xerase, Zymin, enthalten. Cerolin (s. d., Bd. **III**, 181) enthält die Hefefettsubstanzen. *Dohrn.*

Faktis s. Kautschukersatzstoffe.

Fanalfarbstoffe (*I. G.*) sind Doppelverbindungen der Triphenylmethanfarbstoffe mit Phosphorwolframsäure von bemerkenswerter Lichtechtheit. Im Handel sind:

Fanal-blau B, B neu, LB extra, LR extra; -blaugrün LG; -bremerblau, B neu, G neu *konz.*; -bronzeblau B neu *konz.*; -gelb G; -gelbgrün G, GG; -grün LB extra, LBB, LG, neu *konz.*; -rosa, neu, TAP neu; -rot 3 B, 3 B neu, 6 B, 6 B neu; -violett LB, L 4 B extra, LBR, R, R neu. *Ristenpart.*

Farbe ist die Empfindung, die durch die von einer Fläche auf das menschliche Auge auftreffenden Strahlen ausgelöst wird. Die verschiedenen Farben werden durch Bezeichnungen, wie Weiß, Schwarz, Rot, Gelb, Grün, Blau, oder durch solche, die Stufen zwischen zweien oder mehreren dieser entsprechen, unterschieden.

Weiß ist die Farbe einer Fläche, die praktisch alles auffallende und durchfallende Licht bei Bestrahlung durch die Gesamtheit des sichtbaren Lichtes zerstreut, oder Bezeichnung für die ebenso aussehende Farbe selbstleuchtender Körper.

Schwarz ist die Farbe einer Fläche, die bei Bestrahlung durch irgend ein sichtbares Licht sämtliches Licht schluckt.

Grau ist die Farbe einer Fläche, die bei Bestrahlung oder Durchstrahlung durch die Gesamtheit des sichtbaren Lichtes ebenso hell erscheint wie eine weiße Fläche bei geringerer Beleuchtung durch dieselbe Lichtart.

Bunt ist die Farbe einer Fläche, die bei Bestrahlung durch irgend eine Lichtart weder weiß, noch grau, noch schwarz erscheint (*Ztschr. angew. Chem.* **1929**, 878). *Ullmann.*

Farben (Farbkörper oder Pigmente) sind natürliche oder künstlich dargestellte farbige Produkte, die wasserunlöslich sind und fast ausschließlich unter Verwendung von Klebstoffen auf Gegenstände aufgetragen werden, um diesen eine gefärbte Oberfläche zu geben. Sie besitzen keinerlei Verwandtschaft zur pflanzlichen oder tierischen Faser und unterscheiden sich hierdurch scharf von den Farbstoffen. Man unterscheidet:

A. Mineralische Farbkörper:

a) natürlichen Ursprungs: Erdfarben (s. d. Bd. **IV**, 465);

b) künstlichen Ursprungs: Mineralfarben, s. d., sowie ferner Bleifarben (Bd. **II**, 495), Cadmiumfarben (Bd. **II**, 739), Chromfarben (Bd. **III**, 386) sowie unter den betreffenden Metallen.

B. Farblacke (fälschlich Lackfarben), deren Färbung auf der Anwesenheit von Farbstoffen beruht.

C. Bronzefarben, aus gemahlenen Metallen und Metallegierungen verschiedener Feinheitsgrade und Färbungen bestehend (s. Bd. **II**, 692).

Die Farben werden in der mannigfachsten Weise praktisch verwertet. Ihre Eignung zu einer bestimmten gewerblichen Verwendung ist oft abhängig von der Erfüllung gewisser Anforderungen, welche außer dem eigentlichen Farbton andere physikalische Eigenschaften, aber auch ihren chemischen Charakter betreffen. Dementsprechend unterscheidet man z. B. Graphische Farben (s. d.), Malerfarben (s. d.), keramische Farben (Bd. **IV**, 815), Farben für Glas (s. unter Glas). *Ullmann.*

Farben, keramische, ist die Bezeichnung für Metalle, deren Salze, Oxyde, Silicate, Aluminate, Borate oder Doppelverbindungen die Fähigkeit haben, mit keramischen Produkten, wie Tonwaren, Steingut, Porzellan, deren Glasuren u. s. w., beim Erhitzen auf höhere Temperatur gefärbte Verbindungen zu liefern. Man teilt die keramischen Farben gewöhnlich ein in Aufglasur- oder Schmelz- bzw. Muffelfarben für Temperaturen von 700—850°, die über der Glasur, und in Unterglasur- oder Scharffeuerfarben für hohe Temperaturen, die unter der Glasur aufgetragen und gleichzeitig mit dieser eingebrannt werden[1].

Historisches. Die Kunst, Tonwaren (s. d.) herzustellen, gehört zu den ältesten Handfertigkeiten des Menschengeschlechts; denn schon aus der neolithischen Zeitperiode sind Überreste gebrannter Tonwaren bekannt. War die Grundmasse, der Ton, zu jener Zeit zu rauh, so glättete man ihn mit geeigneten Werkzeugen aus Stein, wie das in Nubien noch heute geschieht. War die Farbe des Scherbens nicht ansprechend genug, so konnte sie durch einen dünnen Überzug mit einer feineren, farbigen Tonmasse, dem sog. Beguß (Engobe), in dieser Hinsicht leicht verbessert werden. Dies ist eine Malart, welche bis zum heutigen Tage ausgiebigste Verwendung findet. Die Wahl bestimmter, stark eisenhaltiger und daher rot brennender Begußtone führte zu den ersten farbigen Verzierungen auf Tonwaren, die durch mannigfache Fingereindrücke, angesetzte Buckel, eingeritzte oder mit Formen aufgepreßte geometrische Ornamente noch vielfach modifiziert wurden. Ein weiterer Fortschritt ist die bewußte Beeinflussung der Begußtonnuancen durch absichtlichen Zusatz von färbenden Substanzen, wie Ocker, Rötel u. s. w. Dann kam man zur Anwendung von Glasuren. Jedoch liegen zwischen diesen Entwicklungsstadien lange Zeiträume. Den Ursprung der Glasuren darf man wohl erst in geschichtlicher Zeit in Ägypten, Assyrien und Babylonien annehmen.

Die gewöhnliche Bleiglasur (Bleisilicat, Bleitonerdesilicat, Bleialkalisilicat u. s. w.) scheint sowohl in Ägypten wie in den Euphratländern bekannt gewesen zu sein. Besonders gediegene und vor allen Dingen bleifreie Glasuren mit oder ohne Zusatz des opakmachenden Zinnoxyds sind im Reich der Babylonier zur Anwendung gekommen, wie das die häufigen Funde altbabylonischer Töpferkunst beweisen. Nach dem Sturz des Babylonierreichs ging die reiche Erbschaft kunstgewerblicher Errungenschaften an die gelehrigen Perser über, welche diesen Schatz zu mehren und zu vervollkommnen verstanden. Zahlreiche neue Farben kamen allmählich hinzu, Malereien entstanden, vor denen man noch heute bewundernd steht. In gleicher Zeit wurde in Ägypten eine durch Kupferoxyd gefärbte, türkisblaue Glasur benutzt[2], die im wesentlichen aus Natriumsilicat besteht und dieser Zusammensetzung ihre überaus schöne Farbe verdankt. Der gleiche Kupferoxydgehalt erzeugt in Bleiglasuren kein Türkisblaugrün, sondern ruft mehr grüne Farbtönungen hervor. Ausnahmsweise kommen neben dieser türkisfarbenen Glasur in Ägypten in späterer Zeit auch rote (durch Kupferoxydul gefärbte), violette (Manganoxyd) und gelbe Glasuren vor.

Die Kenntnis der Glasuren, speziell der Bleiglasuren, war nach diesen Vorgängern in den Mittelmeerländern weit verbreitet, bis sie endlich, allerdings erst im 13. Jahrhundert, auch in Europa Boden gewann. In der Renaissance entstand in Italien eine besonders glanzvolle Periode für die Emailglasur- (Schmelzglasur-) Technik (Faënza, Gubbio, Urbino). Die Schmelzglasurtechnik (im allgemeinen als „Fayence", nach der Stadt Faënza, bezeichnet) breitete sich von Italien nach Südfrankreich, von da über ganz Mitteleuropa aus. Besonders gute Arbeiten entstanden in Lyon, Nevers, Moustiers, Rouen, Delft und Nürnberg, wo sich neben der ursprünglichen Technik der weißen und farbigen Glasuren auch die bis dahin nur in Ostasien für Porzellan und Feinsteinzeug gebräuchliche Technik des Aufglasurdekors auch für Schmelzwaren einbürgerte. Speziell wurde damit der Zweck verfolgt, die chinesischen Porzellane nachzuahmen; besonders bekannt für diese Arbeiten wurden im 17. Jahrhundert neben Delft Marseille und Straßburg.

Dieses Streben, ein dem ostasiatischen Porzellan ähnliches Erzeugnis herzustellen, begnügte sich nicht mit der Nachahmung der Schmelzware, welche nur äußerliche Ähnlichkeit mit dem durchscheinenden Porzellan besitzt, sondern führte in Frankreich und England zur Herstellung der sog. Frittenporzellane. In Deutschland wurde im Jahre 1709 das Hartporzellan von BOETTGER in Meißen erfunden, welches dann von dort aus seinen Siegeszug über Europa und über seine Grenzen hinaus antrat.

Die Aufglasurfarben wurden zuerst in Ostasien benutzt und nachher von der Schmelzwarenindustrie übernommen. Sie wurden auf das fertig gebrannte Stück aufgemalt und bei niedrigerer Temperatur (800°) nochmals eingebrannt. Daneben benutzte die neue Porzellanmanufaktur in Meißen bald für das berühmt gewordene und noch heute gebrauchte Zwiebelmuster Kobaltoxyd als Unterglasurfarbe. Seit der Entdeckung des Chroms im Jahre 1806 trat das Chromoxyd zu dem bis dahin allein als Unterglasurfarbe benutzten Kobaltoxyd hinzu. Gleichzeitig verdrängte es in immer steigendem Maße das bisherige Aufglasurkupfergrün. Seine Farbtöne sind zwar vielfach schöner als die der opaken, grünen Chromoxydaufglasurfarben, aber seine Zuverlässigkeit läßt sehr viel zu wünschen übrig, während die chromgrünen Farben auf und unter Glasur von Zufälligkeiten unabhängig sind. In den Achtzigerjahren des vorigen Jahrhunderts erweiterte die dänische Porzellanmanufaktur in Kopenhagen ihre Unterglasurpalette in hohem Maße und gab hierdurch den Anstoß zu vielseitigstem Ausbau der Porzellanunterglasurmalerei, die sich nun nicht mehr mit den pulverförmigen Körperfarben begnügte, sondern seit dem Jahre 1890 auch Lösungsfarben benutzt[3].

Gleichzeitig mit dem deutschen Hartporzellan entstand in England das Hartsteingut mit seinen reichen Unterglasurdekormöglichkeiten, welches sich nicht nur in seinem Mutterlande, sondern auch in Deutschland und Amerika zu großer Vollkommenheit weiterentwickelte.

---

[1] Q. GEYGER, Keramos **1924**, 305. — [2] BRONGNIART, *Sprechsaal* **1894**, 1264. — [3] HECHT, Über Unterglasurfarblösungen. *Tonind.-Ztg.* **1888**, 418.

Allgemeines. Die bereits flüchtig gestreifte, uralte Begußmethode[1] verfolgt, insbesondere in der Grobkeramik, auch heute noch denselben Zweck wie vor Jahrtausenden. Sie will die Farbe oder Grobkörnigkeit des Scherbens oder beides verdecken und ihm ein anderes Ansehen geben, als er seiner Natur nach tatsächlich besitzt. Auf diese Weise erhalten unzählige Dach- und Verblendziegel, Ofenkacheln und Ziergeräte eine angenehmere äußere Farbe. Als Engoben werden hier im allgemeinen Tone benutzt, welche in ihren Eigenschaften der Arbeitsmasse selbst nahestehen. Der Beguß kann sogar aus dem Arbeitston selber bestehen, allerdings in einer irgendwie aufbereiteten Form. Er kann durch eine vollkommenere Zerkleinerung der beigemengten grobkörnigen Bestandteile durch Naßmahlen auf Kugelmühlen, durch vollkommene Beseitigung derselben durch den Schlämmprozeß oder durch künstliche Färbung unter Zusatz feuerbeständiger färbender Stoffe entstehen. Als färbende Zusätze zu den Begüssen kommen mehrere Metalloxyde in Betracht: Weiße Engoben werden durch Eisenoxyd rot, bei Anwesenheit von Kalk gelb bis rot gefärbt, durch Manganoxyd braun, Kobaltoxyd blau, Chromoxyd grün; Mischungen von Eisenoxyd und Manganoxyd färben je nach dem Verhältnis der Oxyde braun bis schwarz, Eisenoxyd und Kobaltoxyd von grünlichblau, grau bis schwarzblau. Mit Chromoxyd erzielt man in Gegenwart von Kobaltoxyd die verschiedensten blaugrünen Tonabstufungen, während es in Mischung mit Eisenoxyd oder Manganoxyd verschiedene graue und braune Färbungen zu liefern imstande ist.

Benutzt man an Stelle von weißen Engoben farbig brennende Tone, so erzielt man durch Zusatz von verschiedenen Metalloxyden diejenige Mischfarbe, welche durch den jeweiligen Gehalt des Tones an Eisenoxyd, Manganoxyd, Titansäure u. s. w. bedingt ist.

Sollen für anspruchsvollere Fabrikate zartere Farbtöne gewonnen werden, so kann man auch zur Färbung von weißen Engoben gelegentlich Fritten verwenden.

Mit Hilfe folgender Fritte: 32 Tl. Quarz, 66 Tl. Pottasche, 2 Tl. Manganoxyd werden z. B. violette Engoben erzielt.

Als Gelbfarbkörper für weiße Begüsse dient eine Fritte aus gleichen Gewichtsteilen Sand, Pottasche und Bleiantimoniat. Ebenso wie gefärbte Engoben finden auch gefärbte Glasuren Anwendung: Steinzeug erhält in der Mehrzahl der Fälle die bekannte braune Salzglasur[2], daneben eine durch Eisenoxyd braun gefärbte Lehmglasur[3]. Porzellan kann verschieden gefärbte Glasuren[4] erhalten, blaue, grüne, gelbe, braune, rote u. s. w. Zur Färbung von Glasuren werden benutzt: Zirkondioxyd[5] (weißopak), Antimonoxyd[6] (gelb), Uranverbindungen[7] (gelb, gelbgrün, rot), Nickeloxyd[8] (hellgelbbraun, braun, grau), Kupferverbindungen[9] (grün, blau, rot), in Verbindung mit Alkalien unter Ausschluß anderer Flußmittel türkisblau[10]. Interessant und erwähnenswert sind die schönen Aventuringlasuren[11]. Von besonderer und häufig ausschlaggebender Bedeutung ist bei allen Glasurfärbungen der Einfluß aller Glasurkomponenten auf den Farbkörper, z. B. ist bei *ZnO*-haltigen Glasuren

---

[1] *Tonind.-Ztg.* **1885**, 272; **1896**, 217; **1899**, 777. — [2] *Keram. Rdsch.* **29**, 27, 142 [1921]. — [3] PUKALL, „Bunzlauer Feinsteinzeug", *Sprechsaal* **1910**, Nr. 1–4. BERDEL, *Sprechsaal* **1908**, Nr. 1 und **1909**, Nr. 41. BERGE, „Bunzlauer Braun", *Sprechsaal* **1911**, Nr. 9. VOGT, Bulletin de la Société D'Encouragement **1897**, 633. PUKALL, Keramisches Rechnen 94. *Sprechsaal* **1911**, 127. — [4] *Keram. Rdsch.* **21**, 277 [1913]; **22**, 438 [1914], Ref. nach Trans. Amer. Ceram. Soc. **16**, 347 [1914]. — [5] GERICKE, *Keram. Rdsch.* **24** [1916], 28 [1918]. — [6] ROHN, *Keram. Rdsch.* **31**, 30 [1923]. — [7] BINNS und LYTTLE, Journ. Amer. Ceram. Soc. **3**, 113 [1920]; Ref. *Keram. Rdsch.* **30**, 24 [1922]; MATHIASEN, Journ. Amer. Ceram. Soc. **7**, 499 [1924]; Ref. *Keram. Rdsch.* **33**, 351 [1925]; *Sprechsaal* **1926**, 632. — [8] PENCE, Trans. Amer. Ceram. Soc. **14**, 143 [1912]; Ref. *Sprechsaal* **1914**, 17; WICKS und MELLOR, Trans. Amer. Ceram. Soc. **13**, 61 [1913/14]; Ref. *Sprechsaal* 151 [1916]; LE CHATELIER und CHAUPUY, Journ. Amer. Ceram. Soc. **4**, 357 [1921]; Ref. *Keram. Rdsch.* **29**, 377 [1921]; WHITMER, Journ. Amer. Ceram. Soc. **3**, 663 [1920]; *Sprechsaal* **1925**, 131, 175. — [9] GRANGER, *Keram. Rdsch.* **21**, 525 [1913]; HECHT, *Keram. Rdsch.* **23**, 133 [1915]; *Sprechsaal* **1915**, 206. — [10] FRENCH, Journ. Amer. Ceram. Soc. **6**, 405 [1923]; Ref. *Sprechsaal* **1923**, 532. — [11] SCHURECHT, Journ. Amer. Ceram. Soc. **3**, 971 [1920]; Ref. *Sprechsaal* **1925**, 215; Keramos **3**, 241 [1924]; S. KONDO, The Tokio Higher Technical School. Bull. **3**, 1–12 [1925]; Ref. Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**, Abstr. 2 [1926]; *Sprechsaal* 1926, 432.

die Bildung zahlreicher Verbindungen, insbesondere von chromsaurem Zink, zu beachten[1].

In analoger Weise, wie Engoben[2] gefärbt werden, geschieht dies auch bei Massen. Farbig brennende Massen aus natürlichen Tonen werden selten durch weitere Zusätze beeinflußt, während die Färbung von weißen Massen (Steingut und Porzellan) häufiger vorkommt, aber keine große Verbreitung hat.

Steingut-, Porzellan- und Steinzeugmassen[3] werden durch Zusammenmahlen der weißen oder farbigen Massen mit bereits fein gemahlenen Metalloxyden, Carbonaten, Phosphaten, Hydroxyden oder entsprechend vorbereiteten Farbkörpern gefärbt[4]. Häufig werden auch die breiförmigen Massen mit einem wasserlöslichen Salz eines geeigneten „Farboxyds" oder mit Mischungen solcher versetzt und diese Metallösungen durch Zusatz geeigneter Fällungsmittel in der Masse als Hydroxyd, Carbonat, Phosphat u. s. w. niedergeschlagen[5]. Nach dieser Methode wird eine besonders gute Verteilung des Färbungsmittels in der Masse erzeugt.

Zur Erzielung von blauen Farbtönen finden Kobaltverbindungen[6] Verwendung. Chromoxyd färbt grün[7], Eisenoxyd gelb bis braun[8], Manganoxyd rosa und gelblich[9]. Uranoxyd färbt in oxydierender Atmosphäre gelb, bei reduzierendem Feuer grau, dunkelgrau und schwarz. Rutil mit etwa 99% Titansäure und etwa 1% Eisenoxyd färbt elfenbeingelb bis gelb[10], während reine Titansäure fast gar keine Färbung hervorruft. Mischungen von Kobaltoxyd und Chromoxyd erzeugen je nach dem Verhältnis der einzelnen Bestandteile blaugrüne Farbtöne, während man durch Kobaltoxyd und Chromoxyd in Gegenwart von Eisenoxyd ebenso Schwarz gewinnen kann wie durch Uranoxyd. Die durch die genannte Mischung erzielte dunkle Färbung ist jedoch niemals ein absolutes Schwarz, sondern besitzt immer einen Stich ins Braune, Grüne oder Blaue, je nach dem Vorherrschen eines der Metalloxyde. Ein sehr tiefes Blauschwarz, das in entsprechender Verdünnung graue Töne liefert, entsteht mit Hilfe des Iridiumoxyds. Von Edelmetallen finden weiter Verwendung Platin für graue Farbtöne und Gold für Rosa[11].

Über die sich bei der Massefärbung durch Metalloxyde vollziehenden chemischen Vorgänge ist Jahrhunderte hindurch kaum jemals Rechenschaft abgelegt worden. Erst in den letzten Jahrzehnten wurde auch das Studium der einfachen Silicate von den verschiedensten Seiten aufgenommen[12]. Für das

[1] R. H. MINTON, Trans. Amer. Ceram. Soc. **17**, 667 [1915]; Ref. *Sprechsaal* **1920**, 215. — [2] W. HENZE, *Keram. Rdsch.* **1925**, 226. — [3] W. HENZE, *Keram. Rdsch.* **1925**, 226, Steingut, Porzellan- bzw. Steinzeugmassen. — [4] *Sprechsaal* **1895**, 694, 1102, 1157; **1896**, 32, 279; **1898**, 1512; **1899**, 391, 1231; **1900**, 130, 1067; **1901**, 1617; **1902**, 225. — *Tonind.-Ztg.* **1883**, 383; **1884**, 85. — Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeitung **1894**, 546. — *D. R. P.* 24153, 112761. — SALVÉTAT 15. — STRELE 43, 88. — HEGEMANN 139. — GRANGER-KELLER 455. — [5] *Sprechsaal* **1887**, 123; **1896**, 499, 604; **1904**, 1462. — [6] *Sprechsaal* **1890**, 881. — STULL und BALDWIN, Trans. Amer. Ceram. Soc. **14**, 764 [1912] (Kobaltoxyd-Rotfarben in Kombination mit MgO oder B_2O_3). — F. ALZNER, *Keram. Rdsch.* **1926**, 650. — [7] *Sprechsaal* **1890**, 881; **1895**, 281; **1903**, 1749. — [8] *Sprechsaal* **1896**, 187. — R. C. PURDY, Trans. Amer. Ceram. Soc. **14**, 262 [1912]. — [9] *Sprechsaal* **1912**, 211. — *Keram. Rdsch.* **1912**, 175. — [10] *Sprechsaal* **1884**, 213, 252, 354; **1887**, 25, 107; **1889**, 497; **1890**, 891; **1891**, 68; **1896**, 84; **1899**, 925, **1901**, 1261, 1297; **1903**, 48, 1716; **1904**, 1173, 1215. — [11] Vgl. auch L. TONTSCHAFF, Ziegelwelt **1927**, 505. — [12] BECK, LÖWE, STEGMÜLLER, *Sprechsaal* **1911**, Nr. 31. — BERDEL, *Sprechsaal* **1905**, Nr. 8–11, 299, 345, 393, 438. — BLEININGER, *Sprechsaal* **1909**, Nr. 12. — BOUDOUARD und NEUMANN, *Sprechsaal* **1910**, Nr. 46. — J. W. COBB, *Sprechsaal* **1910**, Nr. 22, 28, 33, 44. — EISENLOHR, *Sprechsaal* **1910**, Nr. 27. — FLACH, *Sprechsaal* **1911**, Nr. 12, 13, 14, 15, 43. — GRANGER, *Sprechsaal* **1902**, Nr. 14. — GÜRTLER, *Sprechsaal* **1907**, Nr. 45. — HERRAMHOF, *Sprechsaal* **1906**, Nr. 9. — JORDIS und HENNIS, *Journ. prakt. Chem.* **1908, 77**. — JORDIS und KANTER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **1905**. 43. — *Ztschr. angew. Chem.* **1906**, 41. — VAN KLOOSTER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **1910**, 135, und *Sprechsaal* **1911**, 50. — LUDWIG, *Sprechsaal* **1904**, 14. — MELLOR, *Sprechsaal* **1911**, 11. — MELLOR, LATIMER und HOLDCROFT, *Sprechsaal* **1911**, 2. — MOREY, *Tonind.-Ztg.* **1914**, 34. — PUKALL, *B.* **1910**, 2095, und *Silikat-Ztschr.* **1914**, 65 ff. — PYNE HARDCASTLE, *Sprechsaal* **1907, 2**. — RIEKE, *Sprechsaal* **1905**, 1869; **1906**; **1907**; **1908**; **1910**. — RIEKE, ENDELL, *Sprechsaal* **1911**. — SCHOTT, Dissertation. Heidelberg **1906**. — SIMONIS, *Sprechsaal* **1907**. — SINGER, Dissertation. Charlottenburg **1910**; *Sprechsaal* **1910**, 771; **1911**, 52. — STEIN, *Sprechsaal* **1908**. — THEUSNER, *Sprechsaal* **1908**. — URBAS, *Sprechsaal* **1908**. — VESTERBERG, *Sprechsaal* **1912**, 702. — ZULKOWSKI, *Chemische Ind.* **1899**, 280.

Verständnis der keramischen Farben sind besonders die Veröffentlichungen PUKALLS über „Anorganische Synthesen“[1] von Interesse. PUKALL fand im Anschluß an die Arbeiten TAMMANNS und seiner Schule[2] über die Reaktionen in festem Zustande, daß fast alle anorganischen Körper miteinander reagieren, wenn man sie in inniger Mischung erhitzt. Dieses Verfahren, das in der Keramik praktisch schon sehr lange in Verwendung ist, erhält einen ungeahnten Ausbau. Es ist hierbei nicht notwendig, die Reaktionstemperatur sehr hoch zu steigern, wie dies insbesondere mit Hilfe des elektrischen Ofens üblich zu sein pflegt. Die Reaktionen erfolgen vielmehr meist bereits zwischen 900–1350°, u. zw. umso schneller, je inniger die Mischung der Ausgangsmaterialien gewählt wurde (PUKALL reibt die Reaktionskörper 1–2mal durch ein Phosphorbronzesieb mit 9200 Maschen auf 1 cm^2). Als Beispiel diene die Bildung des violetten Kobaltoxydulorthosilicats nach folgender Gleichung:

$$2\,CoO + SiO_2 = Co_2SiO_4.$$

Die Bildung des Metasilicats und der Polysilicate muß man sich analog vorstellen:

$$CoO + SiO_2 = CoSiO_3 \qquad CoO + 3\,SiO_2 = CoSi_3O_7$$
$$CoO + 2\,SiO_2 = CoSi_2O_5 \qquad CoO + 4\,SiO_2 = CoSi_4O_9 \text{ u. s. w.}$$

Die Bildung der Aluminate ist ebenfalls bekannt und wird für die Herstellung des Kobaltultramarins (THENARDS Blau) praktisch benutzt. Freilich darf man hierbei nicht nur die Bildung des Kobaltoxydulaluminats annehmen: $CoO + Al_2O_3 = CoAl_2O_4$, sondern ist auch zu der Annahme berechtigt, daß sich Polyaluminate[3] bzw. feste Lösungen von Aluminaten und Polyaluminaten ineinander bilden:

$$CoO + 2\,Al_2O_3 = CoAl_4O_7 \text{ (dem Borax analog zusammengesetzt)}$$
$$CoO + 3\,Al_2O_3 = CoAl_6O_{10}. \qquad CoO + 4\,Al_2O_3 = CoAl_8O_{13} \text{ u. s. w.}$$

Ob sich Kobaltoxyde in Verbindung mit Tonerde auch als Säuren[4] verhalten können, ist noch nicht festgestellt worden; es ist vielleicht nicht völlig von der Hand zu weisen, wenn man berücksichtigt, daß Kobaltoxyd imstande ist, beim Erhitzen mit Magnesiumcarbonat eine violette Farbe zu liefern[5].

Bei der Bildung von THENARDS Blau wirken Phosphorsäure und Arsensäure katalytisch.

Die Entstehung der wichtigsten Kobaltverbindungen in der Keramik (als Beispiel der Farbbildung überhaupt) ist nun in der Theorie in Umrissen geschildert worden. Praktisch liegt die Sache jedoch nicht so einfach. Denn im allgemeinen hat man es nicht mit Kieselsäure oder Tonerde allein zu tun, sondern mit chemischen Verbindungen beider und mit weiteren Stoffen (z. B. Kaolin: $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2\,H_2O$, Feldspat: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$). Diese verhalten sich häufig sehr verschieden von den Grundstoffen. Während reine Kobaltsilicate violettrot sind, bewirkt schon ein ganz geringer Zusatz von Tonerde bzw. Kobaltaluminat oder Spuren von Alkali, wie sie in jeder Glasur vorkommen, einen Umschlag der violettroten Farbe in ein intensives Blau (das bekannte „Kobaltblau“).

Die Bildung von „keramischen Farben“ beruht daher auf dem Entstehen von farbigen Metallsilicaten, Aluminaten, Alumosilicaten, festen Lösungen gefärbter Silicate, Aluminate u. s. w. in keramischen Stoffen, wie Kieselsäure, Kaolin und Feldspat, und in keramischen Produkten, wie Porzellan, Steingut, Glasuren aller Art, und Lösung bzw. Suspension einiger charakteristisch gefärbter Edelmetalle in keramischen Massen und Glasuren.

[1] *Silikat-Ztschr.* **1914**, 65 ff. – [2] W. SPRING, *Ztschr. physikal. Chem.* 1888 II; 535. – J. W. COBB, *Journ. Soc. chem. Ind.* **29**, 69, 250, 335, 399 [1910]. – G. TAMMANN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **123** [1922], 1996. – P. ESKOLA, *Amer. Journ. Science* (*Silliman*) **4**, 331 [1923]. – J. A. HEDVALL, *Ztschr. anorgan. Chem.* **140**, 243 [1924]. – G. TAMMANN, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **149**, 21 [1925]. – G. TAMMANN, *Sprechsaal* **1926**, 462. – E. KORDES, *Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 1484. – B. GARRE, *Keram. Rdsch.* **1927**, 299. – [3] ZULKOWSKI, *Chem. Ind.* **1899**, 280. – [4] *A.* **97**, 212; **100**, 262; **101**, 266. – [5] Trans. Americ. Ceram. Soc. **1912**, 764; *Sprechsaal* **1913**, 223.

Wesentlichen Einfluß auf die Bildung bestimmter Verbindungen bzw. charakteristischer fester Lösungen besitzt die Bildungstemperatur. Zahlreiche farbige Silicate sind nur bis zu einer bestimmten Temperatur beständig; sie zerfallen bei höherem Erhitzen meist unter Farbwechsel. Nur manche neigen zu Rückbildungen beim Erkaltungsprozeß, z. B. das braune Eisenoxydsilicat[1]. Es zerfällt beim Erhitzen über 1200° in schwarzes Eisenoxydulsilicat und Sauerstoff und ist bei langsamem Erkalten in der Zerfallstemperatur fähig, Sauerstoff wieder aufzunehmen unter Rückbildung der braunen Oxydverbindung. Die Gegenwart von Titansäure befördert die zuletzt genannte Reaktion katalytisch[2]. Verschiedene Silicate, die bei den in der Keramik üblichen niedrigeren Temperaturen von 900—1000° noch überaus lebhafte und intensive Farbwirkung besitzen, verblassen und werden unscheinbar, wenn man sie über eine gewisse Temperatur hinaus erhitzt. Intensiv blutrote Töne, durch rotes Kupferoxydulsilicat bei 1200° erzeugt, verschwinden beim Erhitzen auf etwa 1300° und machen einer unscheinbaren hellgraugelblichen Tönung Platz. Während Kupferoxydsilicate sich nicht nach dem PUKALLschen Verfahren bilden, vermag Kupferoxyd in Blei- oder Alkaliglasuren durch Bildung von Doppelsilicaten in den Temperaturgrenzen von etwa 800—1000° schöne grüne und blaugrüne Farben zu erzeugen. Diese sind bei höheren Temperaturen nicht beständig, sondern zerfallen in einfache Silicate und das sich verflüchtigende Kupferoxyd. Etwas beständiger sind die Kupferaluminate bei höheren Temperaturen; es ist außerdem bekannt, daß die Gegenwart von Tonerde die Farbe von blauen Alkalikupferoxydsilicaten ins Grünliche verschiebt; analog wirkt Borsäure[3].

Überhaupt ist die Gegenwart von Tonerde von großer Bedeutung für die Bildung von farbigen Silicaten, da sie in sehr vielen Fällen die Reaktion einleitet, beschleunigt, manchmal die Rolle eines Katalysators spielt und in anderen Fällen selbst an der chemischen Reaktion den Hauptanteil nimmt. Einen analogen Prozeß, betreffend die Teilnahme der Tonerde am Glasbildungsprozeß, schildert R. L. FRINK[4]: „Die enthaltene Tonerde erleichtert beim Schmelzen des Glassatzes die Reaktion zwischen Natron, Kalk und Kieselsäure. Sie wirkt, wenn ihr Gehalt nicht mehr als 3% beträgt, gleichsam als Vermittler für die Bildung von Verbindungen zwischen den genannten Oxyden. Dabei spielt sie die Rolle einer Basis oder Säure und neutralisiert diejenigen Komponenten, welche im Überschuß vorhanden sind. Somit wird gewissermaßen der Zustand eines chemischen Gleichgewichts erhalten, der sonst nicht bestehen kann[5].“ Während hier die Tonerde als Katalysator geschildert ist, muß ihr in zahlreichen anderen Fällen eine direkte chemische Wirkung zugeschrieben werden[6]. So beeinflußt sie wie kein anderes Reagens die Bildung der blauen Farbtöne von Kobaltdoppelsilicaten unter Bildung von Kobaltaluminaten, Polyaluminaten bzw. Alumosilicaten[7]. Beachtenswert ist hierbei, daß die Neigung der Kobaltoxyde zur Verbindung mit Tonerde bis gegen 1250° größer ist als die Verbindungsfähigkeit mit Alkalisilicaten und Kieselsäure. Erst bei höheren Temperaturen bilden sich vorzugsweise Doppelsilicate bzw. werden entstandene Aluminate durch Kieselsäure und Alkalisilicate zu Alumosilicaten gelöst. Die Bedeutung dieses Vorgangs liegt in dem Farbenunterschied der Kobaltaluminate, -silicate und -alkalidoppelsilicate. Während die Kobaltaluminate und Polyaluminate eine intensiv leuchtend blaue Farbe besitzen, die mit steigendem Tonerdegehalt zwar heller

---

[1] *Sprechsaal* **1911**, 127. — [2] BOLLENBACH, Keramisches Zentralblatt **1912**, 147; *Sprechsaal* **1912**, 86. — BERGE, *Sprechsaal* **1913**, 206. — [3] Trans. Americ. Ceram. Soc. **1910**, Bd. XII. — SINGER, Concerning the position of Boron in the glaze Formula, Trans. Americ. Ceram. Soc. **1910**, 676. — [4] Trans. Americ. Ceramic. Soc. **1909**, 99; *Sprechsaal* **1910**, 93. — [5] SINGER, Über den Einfluß von Tonerde auf die Schmelzbarkeit von Gläsern, Fachbücher der Keramischen Rundschau, Bd. 5 [1915]; Über den Einfluß von Tonerde auf die Schmelzbarkeit von Gläsern, *Keram. Rdsch.* **1917**. — SPRINGER, *Keram. Rdsch.* **1920**, Nr. 24. — SINGER, *Keram. Rdsch.* **1920**, 36. — [6] SEGER, Gesammelte Schriften, **531**: Über Unterglasurfarben und deren Herstellungsweise. — MONTGOMERY, Studien über Unterglasurfarben, Trans. Americ. Ceram. Soc. **1911**, 723; *Sprechsaal* **1912**, 129. — [7] BURGSTALLER nimmt die Bildung fester Lösungen von Kobaltoxydul in Tonerde, Zinkoxyd u. s. w. an (*Chem.-Ztg.* **1910**, 751; *Sprechsaal* **1910**, 506).

wird, aber immer noch schöne Färbungen aufweist und sich in den entsprechenden Tönen dem Ultramarinblau nähert, erscheinen die (an sich violettroten) Kobaltsilicate unter Mitwirkung der keramisch üblichen Glasuren mattdunkelblau und mit steigender Verdünnung durch Kieselsäure schmutzig hellblau. Keramische Farben lassen sich nun niemals kieselsäurefrei bzw. -berührungsfrei herstellen bzw. verarbeiten. Daher ist es von Bedeutung, daß die Farbtönungen von Kobaltdoppelsilicaten durch Zusatz von Tonerde bzw. tonerdehaltigen Stoffen günstig beeinflußt werden können, daß dieser Einfluß aber nur bis gegen 1250° sehr charakteristisch ist. In analoger Weise werden bei niedrigeren Temperaturen die Färbungen von Kobaltsilicaten durch Borsäure beeinflußt. Des weiteren ist Tonerde imstande, eine unangenehme Eigenschaft des Kobaltoxyds zu beheben: Kobaltoxydul nimmt beim Erhitzen an der Luft Sauerstoff auf und geht in die sauerstoffreicheren Oxyde Co_3O_4 und Co_2O_3 über[1]. Bei höheren Temperaturen dissoziieren diese Oxyde wieder unter Rückbildung von Oxydul und Sauerstoffabgabe. Befindet sich nun Kobaltoxyd als Unterglasurfarbe auf einem keramischen Objekt und schmilzt die Glasur zur Zeit der Sauerstoffabgabe, so entstehen sehr leicht Aufblähungen der Glasur. Benutzt man aber das Kobalt in Form von Kobaltaluminat, so tritt die Sauerstoffaufnahme und -abgabe nicht ein. Große Bedeutung hat die Gegenwart von Tonerde auch für die Bildung von manganroten Farben bei 1400°.[2] Daß sich Tonerde beim Glühen mit Manganoxyden bzw. Manganphosphat in feinster Verteilung und Mischung chemisch vereinigt und Manganaluminate und -polyaluminate bildet, erscheint wahrscheinlich, wenn man berücksichtigt, daß Manganoxyd und -phosphat, für sich als Porzellanunterglasurfarben bei 1400° verwendet, nur ganz unscheinbare lichtbraune und graue Färbungen hervorbringen, in Verbindung mit Tonerde aber rosenrote Nuancen erzeugen.

Häufig besitzen auch gefärbte Metallsilicate als Unterglasurfarbe bei hohen Temperaturen eine wesentlich günstigere Wirkung als das die Färbung veranlassende Metalloxyd. Es lassen sich z. B. mit Eisenoxyd als Weichporzellanunterglasurfarbe bei etwa 1250—1300° keine Farben mehr erzielen; dagegen geben Eisensilicat und andere Doppelverbindungen unter gleichen Umständen noch leidliche braune Färbungen.

Ganz allgemein muß festgestellt werden, daß keramische Farben zuverlässiger sind und günstigere Resultate liefern, wenn man zu dem jeweiligen Zweck nicht das für die Färbung maßgebende Metalloxyd oder eine entsprechende Metalloxydmischung benutzt, sondern solche Metalloxydverbindungen, welche gegen höhere Temperaturen möglichst widerstandsfähig sind, besonders Aluminate, Silicate, Alumosilicate u. s. w. Die Benutzung bereits gebildeter fertiger Aluminate, Silicate u. s. w. ist auch dann der Verwendung von reinen Metalloxyden bzw. Mischungen der reinen Metalloxyde mit Tonerde, Kieselsäure u. s. w. vorzuziehen, wenn die Bildung der entsprechenden Verbindungen durch die Art der Farbenbehandlung wahrscheinlich ist. Diese Erkenntnis führte seit langem zur Herstellung von sog. Farbkörpern, die je nach ihrem Verwendungszweck und der vorgesehenen Brenntemperatur verschiedene Zusammensetzung erhalten[3].

Neben der Unterscheidung der keramischen Farben nach der anzuwendenden Brenntemperatur werden sie im wesentlichen nach der Art ihrer Verwendung in Unterglasur- und Aufglasurfarben gruppiert. Die ersten werden, wie dies bereits aus dem Namen zu ersehen ist, auf dem unglasierten, häufig verglühten Scherben aufgetragen, beim Glasieren des Gesamtstückes mit der jeweiligen Glasur überzogen und mit dieser bei ihrer Garbrenntemperatur eingebrannt. Für Aufglasurmalerei hingegen werden die Waren unbemalt glasiert und bei der geeigneten

[1] SEGER, *Tonind.-Ztg.* 1888, 467; Gesammelte Schriften, 533. — [2] PUKALL, *Sprechsaal* **1912**, 211; *Keram. Rdsch.* **1912**, 175. — [3] BERDEL, *Keram. Rdsch.* **1924**, 173.

Temperatur gargebrannt. Die entsprechend versetzten Aufglasurfarben werden dann auf die Glasur aufgemalt und bei niedriger Temperatur, 600–900°, im allgemeinen jedoch bei 750–850°, in besonderen Muffeln eingebrannt.

Aus dieser Skizzierung geht ohne weiteres der grundlegende Unterschied beider Dekorationsarten und der durch sie zu erzielenden Wirkungen hervor. Ebenso ist auch ersichtlich, daß die für die beiden Verfahren benutzten Farbkörper ganz anderen Ansprüchen gerecht zu werden haben. Dementsprechend sind auch die chemischen Einflüsse, denen die Farbkörper standzuhalten haben, verschieden. Die Muffelfarben, welche mit Hilfe von leichtflüssigen Fritten auf die Glasur des fertig gebrannten und zu dekorierenden Stückes aufgetragen werden, haben deren Angriffe auszuhalten. Die Unterglasurfarben müssen den bei wesentlich höheren Temperaturen auf sie lösend wirkenden Einflüssen der darüber liegenden Glasur und denjenigen des Scherbens widerstehen. Diese lösenden bzw. farbbeeinflussenden Wirkungen sind je nach der Fritten- oder Glasurzusammensetzung recht verschieden; z. B. erscheint im letzteren Falle ein durch Glühen folgender Mischung hergestellter Farbkörper:

3 *Gew.-Tl.* Chromoxyd, 1 *Gew.-Tl.* Kobaltoxyd,

unter der Steingutglasur:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}3\,CaO \\ 0{,}7\,PbO \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} 0{,}4\,B_2O_3 \\ 0{,}2\,Al_2O_3 \end{matrix}\right\} 2{,}1\,SiO_2$$

bei S.-K. 0,10 gebrannt, in sattem Grün, während die Porzellanglasur:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}09\,MgO \\ 0{,}34\,CaO \\ 0{,}20\,Na_2O \\ 0{,}37\,K_2O \end{matrix}\right\} 1{,}0\,Al_2O_3 \cdot 8{,}9\,SiO_2$$

den genannten Farbkörper bei S.-K. 14 in einem schönen blaugrünen Farbton entwickelt.

Die Vor- und Nachteile beider Dekorationsmethoden ergeben sich aus folgender Zusammenstellung: Aufglasurfarben besitzen eine überaus reichhaltige Palette, in der alle, auch sehr grellfarbige, Abstufungen vorhanden sind. Weil sie in verhältnismäßig weichen Gläsern eingeschmolzen werden und auf der bereits fertig glasierten und gebrannten Ware aufsitzen, nutzen sie sich rascher ab als das Stück selbst. Im Gegensatz hierzu werden Unterglasurfarben erst mit der völligen Vernichtung der sie schützenden Glasurschicht angegriffen. Der Nachteil dieser Dekorationsart ist die entsprechend der höheren Brenntemperatur weit ärmere Farbenauswahl.

Die ***Aufglasurfarben***[1] (Muffel- oder Schmelzfarben) sind entweder farbige, vollkommene Gläser oder durch Farbkörper getrübte Gläser, Glassuspensionen. Besitzt das Doppelsilicat, Borat, Borosilicat u. s. w. in glasförmigem Zustande die entprechend gewünschte Farbe, so schmilzt man zu seiner Herstellung bestimmte Metalloxyde oder Farbkörper zu einem geeigneten Glassatz ein und benutzt diese wirklich gefärbten Lösungen in fein gemahlenem Zustande als Farben. Gewisse chemische Verbindungen und Farbkörper verändern aber ihren Farbton derart beim völligen Auflösen im Glasfluß, daß auf diesem Wege die gewünschte Nuance nicht zu erzielen ist. Man mischt daher den betreffenden Farbkörper nur innigst mit dem für sich erschmolzenen dünnflüssigen Glase, dem sog. „Fluß", ohne ihn im allgemeinen nochmals zu fritten, und erhitzt diese Aufglasurfarbe gerade nur so weit, daß der Fluß schmilzt und den Farbkörper suspendiert erhält, ohne ihn chemisch sehr anzugreifen. Da die Farben im allgemeinen gleichzeitig eingebrannt werden sollen, wird die Zusammensetzung des Flusses in entsprechender Weise gewählt.

[1] *Dinglers polytechn. Journ.* **110**, 103; **111**, 274, **112**, 45; **113**, 113; **115**, 367; **163**, 449; **179**, 451. – *Tonind.-Ztg.* **1883**, 393; **1896**, 256. – Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeitung **1883**, 235; **1896**, 137; **1897**, 519; **1901**, 263. – *Sprechsaal* **1884**, 279, 546; **1888**, 4, 443, 461; **1892**, 716; **1893**, 292; **1894**, 615, 822, 985; **1897**, 1161; **1899**, 1122, 1449; **1900** 305; **1901**, 1446; **1903**, 39; **1905**, 300, 408; **1910**, 419; **1911** 681, 695, 709, 725. – *D. R. P.* 86369.

Verbindungen folgender Elemente werden für die Herstellung von Aufglasurfarbkörpern benutzt: Chrom, Eisen, Uran, Mangan, Kobalt, Antimon, Kupfer, Zinn, Nickel, Iridium, Rhodium, Platin, Silber und Gold. Obwohl die Zahl der farbgebenden Elemente also nicht sehr bedeutend ist, sind alle gewünschten Farbtönungen mit ihnen zu erzielen. Zahlreiche andere Stoffe, die an sich nicht gefärbt sind, besitzen bekanntlich die Eigenschaft, durch Eingehung geeigneter Verbindungen mit den Farbträgern intensive Farben hervorzurufen. Dies wird bei Wahl der Flußmittel benutzt, die nicht nur dazu dienen, den vorbereiteten Farbkörper auf der Glasur zu befestigen und ihm Glanz zu verleihen, sondern gleichzeitig zur Abtönung der Muffelfarbe beitragen. Daher erhalten die Farben nicht alle den gleichen Fluß; sondern die Zusammensetzung des letzteren wird jeweils dem Spezialfall angepaßt[1].

Vor Behandlung der eigentlichen Farben soll im folgenden über die Preise, Handelsmarken u. s. w. der gebräuchlichen Farbmaterialien berichtet werden:

1. Unter den keramischen Farben haben die Kobaltverbindungen die größte Bedeutung. Sie kommen daher in sehr verschiedenen Marken und Reinheitsgraden in den Handel, die zu kennen wichtig ist. Daher ist im folgenden ein Überblick über verschiedene Handelsmarken nebst deren Bezeichnung gegeben:

I. Oxyde: *a)* Kobaltsesquioxyd, Co_2O_3, bezeichnet mit SKO, enthält mindestens 70% Kobalt, Marke RKO mit mindestens 68% Kobaltgehalt, von schwarzer bis grauschwarzer Farbe; à *kg* RM 17,– bis 20,–.

b) Kobaltoxyduloxyd, $CoO \cdot Co_2O_3 = Co_3O_4$, bezeichnet mit GKO, mit mindestens 75% Kobaltgehalt, und FKO mit mindestens 72% Kobaltgehalt, ein schweres, graues Pulver; à *kg* RM 17,– bis 20,–.

c) Kobaltoxydul, CoO, bezeichnet mit FFKO, mit mindestens 77% Kobaltgehalt, ein schweres, samtweiches, graues Pulver, ein fast ganz nickelfreies Produkt; à *kg* RM etwa 50,–.

II. Salze: *a)* Kobaltvitriol oder Kobaltsulfat, $CoSO_4 + 7\,aq$, mit 20,8% Kobalt und wenig Nickel, rhomboidale Prismen, die leidlich luftbeständig sind, hellrot; à *kg* etwa RM 14,–.

b) Kobaltnitrat, $Co(NO_3)_2 + 6\,aq$, mit 20,6% Kobalt und wenig Nickel, rosenrote Krystallsäulen von sehr hygroskopischer Beschaffenheit; à *kg* etwa RM 16,–.

c) Kobaltchlorür oder Chlorkobalt, $CoCl_2$, mit 25% Kobalt und wenig Nickel, dunkelrote Krystallprismen, etwas beständiger als Kobaltnitrat; à *kg* RM 7,50 bis 12,–.

d) Kobaltcarbonat, $CoCO_3$, bezeichnet mit KOH, mit mindestens 43% Kobaltgehalt, ein blaurotes Pulver; à *kg* RM 13,– bis 15,–.

e) Kobaltoxydulphosphat, $Co_3P_2O_8$, bezeichnet mit PKO, mit mindestens 30% Kobaltgehalt, ein zartes, rosarotes, krystallinisches Pulver; à *kg* RM 20,–.

III. Sonstige Kobaltverbindungen: *a)* Kobaltblau (THENARD-Blau), $CoO \cdot Al_2O_3$. Durch Variierung des Verhältnisses von CoO und Al_2O_3 entstehen die verschiedensten Nuancen vom lichten Blau bis zum Dunkelblau. Die Handelsmarken, ihre Bezeichnungen und Preise sind: MU, à *kg* RM 20,–; OU, à *kg* RM 20,– bis 25,–; U 3, à *kg* RM 20,– bis 25,–; U 4, à *kg* RM 20,– bis 25,–.

b) Neublau oder Blaugrünoxyd, $CoO \cdot Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$, à *kg* RM 9,– bis 13,–.

c) Porzellanblau oder Hellblau, $CoO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

d) Cölin oder Himmelblau, $CoO \cdot MgO \cdot SnO_2$, à *kg* etwa RM 20,–.

e) Kobaltviolett, $CoO \cdot ZnO \cdot P_2O_5$.

f) Kobaltgrün, $CoO \cdot ZnO$.

g) Kobaltsafflore, $CoO \cdot x\,SiO_2$.

h) Kobaltrot, $CoO \cdot K_2O \cdot As_2O_5$. Marken AKO, AKOS, à *kg* RM 20,–.

2. Chromoxyd, Cr_2O_3, à *kg* RM 1,80 bis 3,20; Chromsulfat, à *kg* RM 4,– bis 8,50; Chromalaun, à *kg* RM 0,70; Chromammoniumalaun, à *kg* RM 2,50 bis 3,–; Kaliumbichromat, à *kg* RM 1,40 bis 2,60.

3. Eisenoxyd, à *kg* etwa RM 2,40; Eisenoxydulsulfat, à *kg* RM 0,10 bis 0,60.

4. Uranoxyd, schwarz, à *kg* etwa RM 29,–; Uranoxyd, rot, à *kg* RM 15,– bis 26,–; Urannitrat, à *kg* etwa RM 21,–; Uranoxyd, gelb, à *kg* RM 19,–.

5. Manganoxyd, weiß, rein, à *kg* RM 1,– bis 2,–; Mangansulfat, à *kg* RM 1,70 bis 2,35; Braunstein, à *kg* RM 0,40 bis 0,60.

6. Antimonoxyd, à *kg* RM 0,60; Bleiantimoniat, à *kg* RM 5,–.

7. Kupferoxyd, à *kg* RM 1,50 bis 2,50; Kupfersulfat, à *kg* RM 0,55; Kupferoxydul, à *kg* RM 1,60 bis 4,–.

8. Zinn, Metall, à *kg* RM 5,– bis 14,–; Zinnoxyd, à *kg* RM 5,20; Zinnchlorür, à *kg* RM 4,75 bis 6,–.

9. Nickeloxyd, à *kg* RM 3,75; Nickeloxydul, à *kg* RM 3,– bis 9,–; Nickelcarbonat à *kg* RM 2,75 bis 8,–; Nickelsulfat, à *kg* RM 0,80 bis 2,50.

10. Iridiumsesquioxyd, à *kg* etwa RM 45000,–.

11. Rhodiumchlorid, entwässert, à *kg* etwa RM 10000,–.

12. Platinmetall, à *kg* etwa RM 19000,–.

13. Silbercarbonat (Tageskurs), à *kg* etwa RM 140,–.

14. Goldmetall, à *kg* etwa RM 2800,–.

[1] W. FUNK, *Ber. Dtsch. keram. Ges.* **1925**, 221.

In der folgenden Tabelle[1] ist eine Reihe von gebräuchlichsten Flüssen mit steigendem Schmelzpunkt durch die Segerformel dargestellt:

Nr.	Segerformel						Bemerkungen
	Na_2O	ZnO	K_2O	PbO	B_2O_3	SiO_2	
1	–	–	–	1,00	–	1,25	Bleifluß oder sog. Rocaillefluß (erweicht bei etwa 540°)
2	0,53	–	–	0,47	1,06	1,78	–
3	0,32	–	0,11	0,57	0,65	1,08	–
4	0,45	–	0,14	0,40	0,90	1,43	Blaufluß
5	0,35	–	0,50	0,15	0,69	2,88	Purpurfluß
6	0,22	–	–	0,78	0,44	0,98	–
7	0,87	–	–	0,13	1,75	0,99	–
8	0,13	–	–	0,87	0,26	0,88	–
9	–	–	–	1,00	–	0,69	Erweicht bei etwa 530°
10	0,36	–	0,01	0,63	0,71	1,19	–
11	0,29	0,16	0,03	0,52	0,64	0,98	–
12	0,17	0,05	0,02	0,76	0,34	0,86	–
13	0,16	–	–	0,84	0,32	1,06	Graufluß, auch für Blau und Eisenrot
14	–	–	–	1,00	0,15	0,94	Graufluß, auch für Eisenrot und Gelb
15	0,25	–	–	0,15	1,70	1,71	Carminfluß, auch für Grün
16	–	–	–	1,00	2,37	1,26	Purpurfluß
17	–	–	–	1,00	0,73	0,28	Violettfluß
18	–	–	–	1,00	0,25	1,08	Grünfluß (für Meißnergrün)
19	–	–	–	1,00	0,40	0,42	Grünfluß (nach SALVÉTAT)
20	–	–	–	1,00	3,31	–	Spezialfluß für Hellgrün
21	–	–	–	1,00	0,60	1,26	Fluß für Türkisblau
22	–	–	–	1,00	0,50	0,60	Neutraler Fluß für Gelb, Eisenrot, Braun
23	0,60	–	0,10	0,30	2,50	0,70	Purpurfluß
24	0,30	–	–	0,60	1,10	0,80	Violettfluß

Das Schmelzen der Fritten erfolgt im allgemeinen in Tropftiegeln, die so eingerichtet sind, daß oben der gemischte Versatz aufgegeben wird, während unten kontinuierlich die geschmolzene Fritte abfließt und durch Einlauf in Wasser abgeschreckt wird.

Abb. 399 stellt einen transportablen Tropftiegelofen für Gasheizung im Schnitt dar. Der Ofen kann

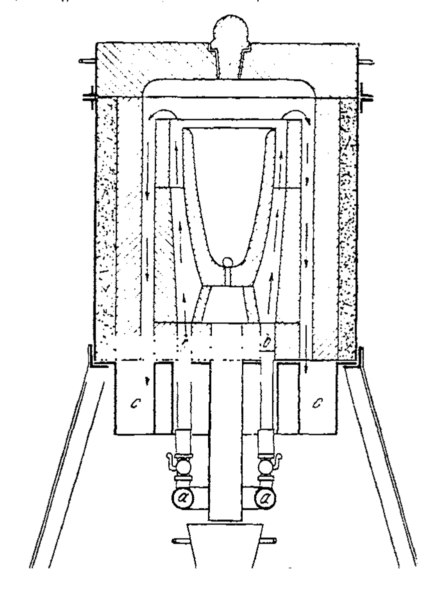


Abb. 399. Transportabler Tropftiegelofen für Gasheizung.

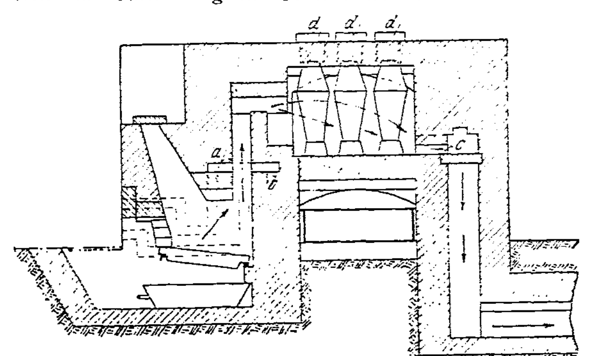


Abb. 400. Feststehender Tropftiegelofen.

in beliebiger Größe gebaut werden. Die Zahl der Brenner richtet sich nach der Größe des Ofens. Die Brenner arbeiten als Bunsenbrenner und erhalten ihr Gas von dem Zuführungsrohr *a*, welches mit dem Hauptrohr verbunden ist. Das Luft- und Gasgemisch entzündet sich an der Mündung des Rohres *b*, umspült den Tiegel, überschlägt sich, fällt nach dem Abzugsrohr *c* und gelangt von hier durch ein Verbindungsrohr nach dem Schornstein. Für höhere Temperaturen empfiehlt es sich, der Luft- und Gasmischung noch reichlich vorgewärmte Sekundärluft zuzuführen. Abb. 400 zeigt einen

[1] *Sprechsaal* **1911**, 696.

feststehenden Tropftiegelofen für 6 Tiegel. Derartige Öfen können für 2—20 Tiegel gebaut werden. Nach der Zeichnung arbeitet der Ofen mit Halbgasfeuerung, bei welcher die vollkommene Verbrennung erst an den Sekundärluftzutrittspunkten *a* und *b* erfolgt. Die Feuergase umspülen in der Richtung der Pfeile sämtliche Tiegel und gelangen durch die Abzugslöcher *c* in den Kanal zum Schornstein. Beim Füllen der Tiegel schiebt man die Platten *d* beiseite und füllt durch die freigelegten Öffnungen die Tiegel mit der Frittenmischung. Die Tropflöcher werden durch Porzellankugeln verschlossen gehalten. Sobald das eingegebene Material in Fluß kommt, wird die Porzellankugel, da sie spezifisch leichter ist als geschmolzenes Bleiglas, gehoben und gibt so den Durchtritt für die Fritte frei.

Weiße Muffelfarben, sog. „Aufsetzfarben"[1], werden selten gebraucht und dienen meistens nur zur Abtönung anderer Farben. Ihre Darstellung erfolgt durch Einschmelzen von Zinnoxyd, Arsensäure oder Calciumphosphat in Bleiborosilicatflüsse. Besonders gute weiße Farben mit großer Deckkraft erzeugt Zinnoxyd, welches sich in den Flüssen meistens nicht löst, sondern darin suspendiert bleibt. Man bedient sich dabei nicht des käuflichen Zinnoxyds, sondern benutzt vorteilhafter einen Zinnbleiäscher, wie ihn die Schmelzkachelfabrikation anwendet. Bei Verwendung des Flusses Nr. 15 (s. o.) genügen 10—15% SnO_2 zur völligen weißen Trübung.

Graue Muffelfarben werden am besten, aber auch am teuersten, durch feinverteiltes Platin erzielt. Sie lassen sich billiger durch Verdünnen schwarzer Farben mit Zinkoxyd und Fluß herstellen.

Schwarze Aufglasurfarben[2] erhält man durch Mischung von 1 *Gew.-Tl.* Iridiumsesquioxyd mit 3 *Gew.-Tl.* Fluß Nr. 13. Weil diese sehr schöne schwarze Farbe verhältnismäßig kostspielig ist, wird sie nur in Fällen, wo Kosten nicht ins Gewicht fallen, zur Anwendung gebracht. An ihre Stelle treten vielfach Gemische der Oxyde von Eisen und Kobalt, Kobalt, Eisen und Mangan, Kobalt, Eisen und Kupfer, Eisen und Chrom, Eisen, Chrom und Kobalt. Wechselnde Metalloxydmischungen werden nach feinster Mengung zusammengeglüht und mit 2—3 *Gew.-Tl.* des Flusses Nr. 12 oder 13 geschmolzen.

Blaue Muffelfarben[3] enthalten in allen Fällen Kobaltverbindungen (s. o.) als Färbungsmittel. Zu den blauen Schmelzfarben wird mit Vorliebe die Marke FFKO des Kobaltoxyduls benutzt. Bei der Wahl des Flusses werden alkalifreie Gläser bevorzugt, da die Alkalien kobaltblaue Aufglasurfarben ungünstig beeinflussen. Ein sehr gutes Ränderblau entspricht folgender Segerformel:

$$\left.\begin{array}{l}0{,}24\ CoO\\0{,}35\ ZnO\\0{,}41\ PbO\end{array}\right\}\ 0{,}1\ B_2O_3\cdot 0{,}63\ SiO_2.$$

Das Kobaltoxydul wird glasig in den Fluß eingefrittet. Durch Variierung des Zinkoxyd-, Borsäure-, Kieselsäuregehalts, durch Zusatz von Tonerde, Goldfarben, Phosphaten u. s. w. lassen sich die Nuancen in sehr weiten Grenzen verändern.

Grüne Muffelfarben[4]. Seitdem im Jahre 1807 die Porzellanmanufaktur in Sèvres das damals neu entdeckte Chromoxyd unter ihre Farben aufgenommen hatte, verdrängte dieses infolge seiner größeren Beständigkeit und Zuverlässigkeit die bis dahin allgemein gebräuchlichen grünen Kupferoxydfarben fast vollkommen. Nur für gewisse Färbungen benutzt man noch Kupferoxyd. So z. B. erhält man durch folgende Mischung Smaragdgrün:

1 *Gew.-Tl.* Kupferoxyd, 10 *Gew.-Tl.* Antimonsäure, 30 *Gew.-Tl.* Fluß Nr. 1.

Die Substanzen werden naß zusammen gemahlen. Man vermeidet meist ein Zusammenfritten vor dem Gebrauch, da die Kupferfarben bei geringem Überhitzen durch Dissoziation ihre Farbe ändern.

Den üblichen Chromoxydmuffelfarben wird gern etwas Kobaltoxydul oder Kobaltaluminat zugesetzt, um dadurch den Farbton zu ändern. Hierbei ist zu berück-

---

[1] MÜLLER, 99. — STRELE, 53. — *Sprechsaal* **1893**, 1245; **1897**, 1409; **1900**, 408; **1904**, 1764. — [2] MÜLLER, 101. — SEGER, Gesammelte Schriften, 896. — *Sprechsaal* **1902**, 868; **1903**, 674. — *Dinglers polytechn. Journ.* **194**, 163. — [3] MÜLLER, 103. — HAINBACH, 221. — Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeitung **1889**, 797. — *Sprechsaal* **1889**, 657; **1902**, 867. — [4] MÜLLER, 105. — JAENICKE, 63. — *Sprechsaal* **1890**, 429, 533; **1891**, 570.

sichtigen, daß Mischungen von 2 *Gew.-Tl.* Chromoxyd und 1 *Gew.-Tl.* Kobaltcarbonat, mit einem geeigneten Grünfluß (Nr. 3, 10, 18, 19) im Verhältnis von 1 : 3 — 1 : 4 zusammengeschmolzen, noch rein grün sind und daß erst das Verhältnis von 1 $Cr_2O_3 : 2\,CoO$ blaugrüne Farbtöne liefert. Sehr beliebte blaugrüne Farben werden durch Zusammenschmelzen von Kobaltborat und Chromborat in wechselnden Verhältnissen mit verschiedenen Flüssen erzeugt. Der Farbton der fertigen Farbe nähert sich bei alkalifreien, bleireichen Flüssen stets dem Gelbgrün, während starker Alkaligehalt des Flusses eine Verschiebung nach Blau zur Folge hat. Mit Vorliebe werden diese blaugrünen Farben noch mit Zinkoxyd versetzt. Blaugrüne Muffelfarben liefern beim Versetzen mit Hellgelb verschiedene Mischtöne bis zu dem hellsten Gelbgrün.

Gelbe Muffelfarben enthalten meistens Bleiantimoniat, welches direkt einem geeigneten Fluß (Nr. 14, 22) zugefügt wird. Die Farbe kann aber auch erst während des Schmelzens durch Zusatz von Antimonsäure oder antimonsauren Salzen zu einem bleireichen Fluß gebildet werden. Eine Beeinflussung des Farbtons erzielt man außer durch die Wahl des Flusses durch Einschmelzen verschiedener Mengen von Zinkoxyd, Eisenxyd und Nickeloxyd in den Farbversatz; z. B. entspricht ein schönes Gelbbraun der Segerformel:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}116\,NiO \\ 0{,}339\,ZnO \\ 0{,}545\,PbO \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} 0{,}173\,Fe_2O_3 \\ 0{,}044\,Sb_2O_3 \end{matrix}\right\} \cdot 2{,}057\,SiO_2.$$

Bleiantimoniat, Nickeloxyd und Eisenoxyd in den zahlreichen Variationen der gelben Muffelfarben pflegen immer in den Fluß miteingefrittet zu werden.

Neben den erwähnten gelbfärbenden Stoffen kommen noch folgende chemische Verbindungen[1] als Grundlage für gelbe Aufglasurfarben in Betracht: Chromsaures Blei, chromsaures Barium, basisch chromsaures Wismut, Uranoxyd[2]. Im Gegensatz zu den antimongelben Muffelfarben werden die chromsauren Salze nicht mit in den Fluß eingeschmolzen, sondern ihm nur beigemengt und beim Aufschmelzen der Farbe darin nicht gelöst, sondern nur suspendiert. Brauchbar für den genannten Zweck ist der Fluß Nr 8.

Uranoxyd gibt die besten gelben Farben beim Zusammenfritten mit 2—3 Tl. des folgenden Flusses:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}43\,Na_2O \\ 0{,}57\,PbO \end{matrix}\right\} 0{,}86\,B_2O_3 \cdot 0{,}72\,SiO_2.$$

Rote Aufglasurfarben enthalten als Grundlage meist Eisenoxyd und Gold, während die Anwendung von Selenrot z. Z. noch sehr selten ist[3]. Wesentlich für die Herstellung von roten Eisenoxydfarben[4] ist die physikalische Beschaffenheit des Produktes. Größtenteils müssen überaus lockere und voluminöse Eisenoxydfarben verwendet werden. Aus diesem Grunde geht man zu ihrer Darstellung meist von künstlich hergestellten, löslichen Eisensalzen aus und fällt z. B. Ferrisulfatlösung mit Ammoniak oder mit Natriumcarbonat und trocknet das erhaltene Fällungsprodukt nach sehr sorgfältigem Auswaschen bei 100—115°. Mit Vorliebe wählt man auch reines krystallisiertes Eisensulfat als Ausgangsmaterial und glüht es meist nach Vermischen mit Ammoniumsulfat oder -nitrat vorsichtig bei bestimmten Temperaturen. Nach dem Ausglühen muß der Farbkörper bis zum völligen Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen werden, da zurückbleibendes Schwefeltrioxyd nicht nur die Farbbildung überaus schädlich beeinflußt, sondern auch die Schmelzbarkeit des später hinzutretenden Bleioxyds durch Bildung von Bleisulfat herabsetzt. Der Farbton des reinen Eisenoxyds hängt von der Ausglühtemperatur ab. Das Erhitzen des Eisenvitriols erfolgt in Muffeln, deren Temperatur zuverlässig regulierbar sein muß. Er wird zu diesem Zweck in flachen Schichten ausgebreitet, in seinem Krystallwasser geschmolzen und zur Erzielung einer gelblichroten Farbe kaum bis zur Rotglut erhitzt. Zur Darstellung von Blutrot wählt man mittlere Rotglut als Ausglühtemperatur, und bei noch höheren Hitzegraden erhält man Eisenoxyde mit rotvioletten bis violetten Farbtönen. Der Ausglühprozeß wird stets durch Probeziehen überwacht, und die erhaltenen Produkte werden sorgfältig sortiert (s. Eisenverbindungen, Bd. **IV**, 323).

Häufig werden dem calcinierten Eisenoxyd bereits vor dem Ausglühen andere Chemikalien in Form von schwefelsauren Salzen zugesetzt, um seine spätere Farbe zu beeinflussen. So bewirkt ein Zusatz von Zink und Tonerde eine Verschiebung des Farbtons gegen Rot, während Mangan Violettfärbung begünstigt. Die so dargestellten reinen oder versetzten Eisenoxyde dürfen vor der Verwendung nicht mit

---

[1] *Sprechsaal* 1888, 79. — Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeitung **1888**, 500. — [2] RADCLIFFE, Trans. Amer. Ceram. Soc. **16**, **1914**, 209. — [3] GRANGER, Engl. Ceram. Soc. **21** (1921—1922) 89. — [4] *Sprechsaal* **1888**, 488; **1911**, 709.

dem Flußmittel zusammengeschmolzen werden, da eine Lösung des Farbträgers im Glasfluß nicht erwünscht ist; dieser soll vielmehr nur als Aufschmelz- und Einhüllungsmittel für den ersteren dienen. Besondere Bevorzugung für Eisenrot verdient der Fluß:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}04\,Na_2O \\ 0{,}96\,PbO \end{matrix}\right\} 0{,}77\,B_2O_3 \cdot 0{,}74\,SiO_2.$$

Zu den schönsten und wichtigsten Aufglasurfarben sind die Goldpurpure zu rechnen. Deshalb sollen sie eingehender besprochen werden. Nicht nur ihre praktische Herstellung erfordert besondere Aufmerksamkeit, sondern auch ihre theoretische Zusammensetzung verdient erhöhtes Interesse. Obwohl die sich abspielenden chemischen Reaktionen noch nicht völlig geklärt sind, weiß man doch, daß das Wesentliche des Vorgangs eine Reduktion von Goldchloridlösungen zu metallischem Gold oder einem Goldoxydul und Fixierung dieses Niederschlags in allerfeinster Verteilung oder vielleicht in Form fester Lösung auf einer gleichzeitig vorzunehmenden kolloidalen Fällung von Zinnhydroxyd, Tonerdehydrat u. s. w. ist. Neben dieser allgemeinen Kenntnis ist die Beachtung zahlreicher Nebenumstände wichtig, wenn man Wert darauf legt, Purpur von stets gleicher Zusammensetzung und gleichem Farbton zu erhalten. Aus diesem Grunde haben sich im Laufe der Zeit in den Farbenfabriken die gesammelten praktischen Erfahrungen zu bestimmten Methoden verdichtet, die immer genau eingehalten werden. Daher herrscht auf diesem Gebiete seit altersher eine Geheimniskrämerei. Man arbeitet stets nach festen „Rezepten", von denen folgende wiedergegeben[1] werden.

„Für das gute Gelingen der Purpurfällung kommen im wesentlichen folgende Gesichtspunkte in Betracht:

a) Bei den Vorbereitungsarbeiten: Wichtig ist vor allem das Vorhandensein des richtigen Verhältnisses von Zinnoxyd zu Zinnoxydulsalz in der Lösung. Daher wird die Zinnlösung zweckmäßig erst kurz vor ihrer Verwendung hergestellt. Um die Entstehung von zuviel Oxydulsalz zu vermeiden, muß die Auflösung ferner recht langsam vor sich gehen, wobei vielfach der freie Luftzutritt beschränkt wird. Man kühlt die sich erwärmende Flüssigkeit, während der Auflösung des Zinns, in kaltem Wasser und benutzt ein nicht zu weiches Banka- oder Boliviazinn, das man in Form von dünnen Plättchen oder Spänen anwendet. Zur Auflösung benutzt man eine am besten abgewogene Menge Säure von bestimmtem *spez. Gew.*, u. zw. auf eine gewisse Menge Salpetersäure vom *spez. Gew.* 1,3 etwa die gleiche Menge Wasser und wechselnde Mengen Salzsäure (*spez. Gew.* 1,18); dabei nimmt man direkt Salzsalpetersäure zur Zinnauflösung (BUNEL), oder man bereitet eine neutrale Zinnchlorürlösung, der man eine neutrale Auflösung von Zinn in Salzsalpetersäure zufügt (BUISSON), oder man löst das Zinn in einem Königswasser, das aus Salpetersäure und Ammoniumchloridlösung besteht (ROBERT), oder man verwendet schließlich eine Pinksalzlösung, in der man vorner durch Zusatz von Zinnmetall und Erhitzen bis zur völligen Auflösung des letzteren Chlorür erzeugt hat (BOLLEY). Die Goldchloridlösung wird auf einen bestimmten Gehalt eingestellt. Nach der Auflösung des Goldes wird die überschüssige Säure soweit als möglich verjagt. Die Angabe der Literatur, statt der einfachen Goldchloridlösung sei besser eine Natriumgoldchloridlösung anzuwenden, ist wohl dahin zu erklären, daß sich eine solche weniger leicht unter Abscheidung von feinverteiltem Gold zersetzt, vor allem beim Erwärmen und längeren Stehen.

b) Die eigentliche Fällung des Purpurs: Sie erfolgt bei Gegenwart von viel Wasser in großen, 20 *l* und mehr fassenden Gefäßen, bezogen auf 1–3 *g* oder Teile Gold. Man mißt oder wägt bestimmte Mengen von Goldlösung ab, vermischt diese mit dem Wasser und gießt unter starkem Umrühren allmählich die klare Zinnchlorürchloridlösung zu. Von anderer Seite wird so verfahren, daß man aus einer größeren Standpipette mit beispielsweise Marke für 25 cm^3, 50 cm^3 u. s. w. abgemessene Volumina, welche die auf ein Fällgefäß berechnete Menge Gold enthalten, langsam in viel Wasser fließen läßt, wobei man gleichzeitig, ebenfalls unter Umrühren, die Zinnlösung zugießt. Als Fällungstemperatur wird teils Zimmertemperatur, teils eine etwas höhere innegehalten. Die Gewichtsverhältnisse der angewendeten Mengen Gold und Zinn sind je nach der Bereitung der Zinnlösung etwas verschieden. Im allgemeinen wird zur Erzeugung eines Purpurs von mittlerer Farbintensität auf 1 *g* metallisches Gold die 4–6fache Menge Zinn angewendet. WÄCHTER u. a. wenden die 10fache Menge Zinn für hellen Purpur, die 4–5fache für dunkeln an. Die Vorschriften verschiedener Chemiker variieren hauptsächlich nur insoweit, als man mittels derselben einen mehr oder weniger farbkräftigen Purpur erzielen will."

Die PORZELLAN-MANUFAKTUR zu Sèvres[2] bereitet den Goldpurpur folgendermaßen:

„Das Königswasser besteht aus 10,2 *g* Salpetersäure von 36° *Bé* und 16,8 *g* Salzsäure von 23° *Be*. In 18 *g* einer solchen Säure löst man 1 *g* feines Gold auf, filtriert, verdünnt mit 28 *l* Wasser. Jetzt nimmt man 36 *g* von obigem Königswasser, schüttet bei warmem Wetter 10 *g*, bei kühlem Wetter 6 *g* destilliertes Wasser hinzu und kühlt das Ganze durch Einsetzen in ein Wasserbecken. In dieses Gefäß wirft man noch 6 *g* fein geraspeltes Malakkazinn, worauf die langsame, aber vollständige Auflösung erfolgt. Man filtriert und gießt die Lösung unter Umrühren zur Goldlösung. Im Verlauf einer Stunde setzt sich der Purpur vollständig ab; man dekantiert und wäscht mit heißem Wasser."

[1] *Sprechsaal* **1911**, 710. — [2] HERRMANN, 47. — *Sprechsaal* **1910**, 419.

FUCHS[1] fügt zu einer Lösung von Zinnchlorür eine Lösung von Eisenchlorid, bis die Zinnchlorürlösung einen grünlichen Stich zeigt. Man verdünnt mit Wasser und vereinigt mit der verdünnten Goldlösung. Der Niederschlag wird wie gewöhnlich behandelt.

Eine bewährte Methode zur Purpurbereitung ist noch folgende[2]: 5 *g* Goldchlorid werden ohne Säureüberschuß in 10 *l* Wasser gelöst und mit 7,5 *g* Zinnchlorürlösung vom *spez. Gew.* 1,7 unter beständigem Rühren versetzt. Aus der erhaltenen braunroten, klaren Lösung fällt der Purpur erst nach Zusatz von einigen Tropfen H_2SO_4. Die weitere Behandlung ist die gewöhnliche; nur fügt man in manchen Fällen diesem Purpur noch 0,5 *g* Silbercarbonat zu.

Analysen einiger Goldpurpursorten[3]:

Goldpurpur	Gold	Zinnsäure	Wasser	Analytiker
Schön ohne Wasser	24,00	76,00	0	PROUST
Schön	79,40	20,60	0	OBERKAMPF
Violett ohne Wasser . . .	40,00	60,00	0	OBERKAMPF
Schön ohne Wasser	28,50	65,90	0	BUISSON
Schön	28,35	64,00	7,65	BERZELIUS
Schön	19,00	nicht gewogen	–	FUCHS
Getrocknet und braun . . .	21,00	„ „	0	BOLLEY

GRÜNWALD bespricht die Theorie des Goldpurpurs und die im Laufe der Zeit hierüber geäußerten Ansichten folgendermaßen[4]:

„Es schien, als ob die chemische Zusammensetzung des Purpurs je nach der Art seiner Herstellung eine verschiedene sei. MACQUER[5] machte die Beobachtung, daß die Farbe des Goldpurpurs umso dunkler ist, je größer der Goldgehalt, und faßte ersteren als ein Gemenge von Gold und Zinnoxydhydrat auf. PROUST fand, daß der Goldpurpur in noch feuchtem Zustande in Ammoniak löslich ist und beim Zusammenreiben mit Quecksilber an dasselbe kein Gold abgibt. (BUISSON soll die entgegengesetzten Resultate erhalten haben; MÜLLER sagt darüber: Durch Behandeln mit Quecksilber verliert der Purpur die rote Farbe. Alles Gold wird von dem Quecksilber gelöst, während Zinnoxyd ungefärbt zurückbleibt.)" Diese Erscheinung spricht demnach gegen die MACQUERsche Ansicht, daß das Gold im metallischen feinverteilten Zustande im Purpur sich finde, also ein bloßes Gemenge von Gold und Zinnoxydhydrat darstelle. Man nahm nunmehr an, daß der Purpur ein salinisches Oxyd darstelle, nämlich ein Doppelsalz von zinnsaurem Zinnoxydul und zinnsaurem Goldoxydul, und daß dieses Doppelsalz genügende Sauerstoffmengen enthalte, um das Zinnoxydul in Zinnoxyd umzuwandeln.

Aber H. DEBRAY scheint der erste gewesen zu sein, der sich der richtigen Definition des Goldpurpurs, den früher herrschenden chemischen Anschauungen entsprechend, näherte. Seine Arbeiten[6] fanden durch spätere Forscher scheinbare Bestätigung. DEBRAY faßt den Goldpurpur als einen durch sehr fein zerteiltes Gold gefärbten Zinnsäure- oder Metazinnsäurelack auf, wobei der Farbstoff des Lackes, das Gold, in seinem gewöhnlichen Lösungsmittel, dem Quecksilber, unlöslich geworden ist, ähnlich wie bei der gewöhnlichen Färberei die echten Farben infolge ihrer Verbindung mit der Faser des Gewebes der Auflösung durch das Wasser widerstehen. Zur Erhärtung der DEBRAYschen Theorie sprach folgender Versuch: „Er kochte eine Lösung von Zinnchlorid mit einer Lösung von essigsaurem Natron. Das Zinnoxyd fällt dabei heraus. Zu der heißen Lösung setzt er etwas Goldchlorid und hierauf oxalsaures Kalium hinzu. Die Reduktion des Goldchlorids erfolgt augenblicklich unter Bildung von Goldpurpur."

Über die Löslichkeit dieses Lackes in Ammoniak äußert sich DEBRAY folgendermaßen: „Bekanntlich ist das bei gewöhnlicher Temperatur niedergeschlagene Zinnoxyd, solange es sich noch im feuchten Zustande befindet, in Ammoniak löslich, verliert aber diese Löslichkeit durch verschiedene Einflüsse, z. B. höhere Temperatur, besonders aber durch das Austrocknen; es sind dies genau dieselben Einflüsse, welche auch dem Goldpurpur seine Löslichkeit nehmen. Außerdem ist wohl zu bemerken, daß die bei auffallendem Licht stets trüb erscheinende Lösung des Goldpurpurs langsam metallisches Gold absetzt, wogegen das Zinnoxyd beinahe vollständig aufgelöst bleibt. Diese bekannte Tatsache erscheint ganz natürlich, wenn man den Goldpurpur als Lack betrachtet; sie ist dagegen sehr schwierig zu erklären, wenn das Gold im Purpur als Oxyd zugegen ist; denn bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Oxyde der Edelmetalle entstehen stets mehr oder weniger komplizierte Produkte, niemals aber wird dabei das Metall in Freiheit gesetzt."

In ungefähr gleicher Zeit (1871) fand MÜLLER, daß die rote Farbe des Rubinglases durch darin gelöstes metallisches Gold bedingt ist[7]. Aus dieser Feststellung folgerte MÜLLER, daß der Goldpurpur auch nicht als eine chemische Verbindung zu betrachten ist, sondern durch die überaus feine Verteilung des metallischen Goldes auf dem Zinnoxydhydrat als Unterlage entsteht. Einen Beweis hierfür erbrachten seine Versuche, das Zinnoxyd als Farbstoffgrundlage auszuschalten und durch andere Körper zu ersetzen. Dies ist ihm auch tatsächlich gelungen[8]. Praktische Bedeutung haben aber nur noch Tonerde- und Magnesiumpurpur erlangt. MÜLLER gibt für die Herstellung eines Tonerdepurpurs folgende Vorschrift an: „Man löst 92,5 *g* Alaun in 2½ *l* destilliertem Wasser auf, fügt 1 *g* Gold als Goldchlorid und 50 cm^3 Glycerin hinzu. Dann gibt man eine Lösung zu, bestehend aus 115 *g* trockenem Natriumcarbonat in 1250 *g* destilliertem Wasser[9]. Das Carbonat bewirkt einen reichlichen Niederschlag von Tonerde. Man erhitzt bis zum Kochen und läßt Luft durchstreichen, um

[1] *Sprechsaal* **1910**, 420. – [2] TENAX, 207. – *Sprechsaal* **1910**, 420. – [3] HERRMANN, 47. – *Sprechsaal* **1910**, 419. – [4] GRÜNWALD, *Sprechsaal* **1910**, 419. Theorie und Technologie des CASSIUSschen Goldpurpurs und *Sprechsaal* **43**, 419 [1913]. — [5] *Dinglers polytechn. Journ.* **1870**, 292. – [6] *Compt. rend. Acad. Sciences* **1872**, 1025. – [7] *Dinglers polytechn. Journ.* **201**, 117. – [8] *Journ. prakt. Chem.* **30**, 252 [1885]. – *Sprechsaal* **1885**, 70; **1899**, 953. – [9] MÜLLER fand, daß ein Gemisch von Alkali und Glycerin ein vorzügliches Reduktionsmittel für Goldlösungen vorstellt.

die Tonerde stets fein verteilt in der Flüssigkeit zu erhalten. Sobald sich die Purpurfarbe entwickelt hat, unterbricht man den Vorgang und wäscht den Niederschlag bis zum Verschwinden der überschüssigen Sodalösung aus."

Bei dem geschilderten Fällungsprozeß entsteht zuerst ein rein weißer Niederschlag, der sich beim Erwärmen langsam rot färbt, um schließlich scharlachrote Farbe anzunehmen. Beim Trocknen wird der Niederschlag violettrot, und bei kurzem Glühen nimmt er eine rote Farbe an, ohne daß jedoch der Stich ins Violette verschwindet. Gold besitzt in der Form der Purpure eine überaus große Färbekraft; bei dem Tonerdepurpur ist dies besonders auffallend. Diese Farbkörper sind bei einem Goldgehalt von 0,03% noch sehr deutlich rosa gefärbt, und ein Goldgehalt von 0,1% verleiht ihnen bereits eine starke Rosafärbung.

Magnesiumpurpur entsteht nicht wie alle bisher besprochenen durch Reduktion von Goldchloridlösung zu metallischem Gold unter geeigneten Umständen, sondern durch Fällung der Lösung durch in Wasser aufgeschlämmtes Magnesiumoxyd und Erwärmen bis nahezu 100°. Das Gold fällt hierbei als Oxyd, in Form feinster Verteilung dem Magnesiumoxyd beigemischt, aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet und bildet in diesem Zustande ein schwach gelb gefärbtes Pulver. Beim Erhitzen desselben auf etwa 500° gibt das Goldoxyd seinen Sauerstoff ab und geht in metallisches Gold der Purpurform über. Obwohl Magnesiumpurpure, bei richtig gewählter Zusammensetzung, eine unverhältnismäßig größere Färbekraft besitzen als die älteren CASSIUSschen Zinnoxydgoldpurpure, ist ihre Färbeintensität nur etwa $^1/_5 - ^1/_2$mal so groß wie die der Tonerdepurpure. Der Nachteil der letzteren liegt jedoch in ihrer Blaustichigkeit, die ein reines Rot fast niemals zur Entwicklung kommen läßt.

In Anlehnung an die geschilderten Arbeiten hat BERGE[1] Goldpurpure mit Zink-, Wismut-, Barium-, Strontium- und Calciumoxyd sowie Calciumphosphat als Grundmasse hergestellt. Sie haben jedoch bisher keine praktische Bedeutung erlangt.

Auf Grund der geschilderten Beobachtungen und Versuche sowie theoretischer Erwägungen kommt GRÜNWALD[2] zu folgendem Schluß: „Fassen wir unsere Betrachtung kurz zusammen, so könnte, in Anlehnung an existierende chemische Anschauungen, der CASSIUSsche Goldpurpur vom rein chemischen Standpunkt als ein durch Reduktion des Goldchlorids zu Gold (in außerordentlich feiner Verteilung) erzeugter Farblack der Zinnsäure, ev. der Tonerde u. s. w., angesehen werden. Vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus wäre dieser Purpur als ein durch kolloidales Gold gefärbtes Hydrogel der Zinnsäure zu definieren."

Die in der eingehend geschilderten Weise hergestellten Goldpurpure werden, falls man nicht vorzieht, sie direkt zu verarbeiten, nach dem sorgfältigen Auswaschen unter Wasser im Dunkeln aufbewahrt, da manche dieser Präparate lichtempfindlich sind bzw. ihren Farbton in feuchtem Zustande unter dem Einfluß des Sonnenlichtes verändern. Im allgemeinen jedoch werden die fertigen Goldpurpure sofort weiterverarbeitet.

Nur wenige Purpure besitzen für sich eine rein rote Farbe; die meisten zeigen einen mehr oder minder starken Stich ins Violette, der häufig nicht erwünscht ist. Zur Kompensation dieser Blaustichigkeit erhalten die Goldpurpure einen Zusatz von Silberchlorid. Man pflegt sie außerdem mit Flüssen zu verarbeiten, die verhältnismäßig wenig Bleioxyd und viel Alkalien enthalten, weil stark bleihaltige Flüsse den Farbton bereits für sich erheblich nach Blau verschieben. Die Wahl des Flusses (vgl. Nr. 2, 5, 7, 15, 16, 17, 23 und 24) sowie die Menge des Silberchloridzusatzes hängt von dem herzustellenden Farbton ab. SALVÉTAT empfiehlt die folgenden Versätze:

1. Carmin.	2. Carmin.
5 Tl. Gold als Goldpurpur	5 Tl. Gold als Goldpurpur
1,75 „ Silber als Chlorsilber	1,75 „ Silber als Chlorsilber
250 „ Fluß Nr. 15	400 „ Fluß Nr. 25.
3. Purpur.	**4. Violett.**
5 Tl. Gold als Goldpurpur	5 Tl. Gold als Goldpurpur
1,25 „ Silber als Chlorsilber	150 „ Fluß Nr. 27.
200 „ Fluß Nr. 26.	

Fluß Nr. 25: $\left.\begin{matrix}0{,}53\,Na_2O\\0{,}47\,PbO\end{matrix}\right\}\,1{,}06\,B_2O_3\cdot 2{,}266\,SiO_2$ Fluß Nr. 26: $\left.\begin{matrix}0{,}87\,Na_2O\\0{,}13\,PbO\end{matrix}\right\}\,1{,}74\,B_2O_3\cdot 1{,}94\,SiO_2$

Fluß Nr. 27: $PbO\cdot 1{,}84\,B_2O_3\cdot 0{,}95\,SiO_2$.

Ein besonderer Vorzug der Goldpurpurfarben ist ihre Mischbarkeit mit fast allen Aufglasurfarben und die sich hierdurch ergebende große Mannigfaltigkeit der Palette[3].

Für die dritte Gruppe von keramischen Rotfarbkörpern, die sog. Pinkfarben (s. u.), ist es bis heute noch nicht gelungen, einen geeigneten Fluß zu finden, der diese schönen Farben auf Porzellan gut zur Entwicklung bringt. Entgegengesetzte Angaben[4] entbehren der Zuverlässigkeit. Dagegen hat BERGE[5] eine rote Aufglasurfarbe für weiße Schmelzglasuren, „Rubinschmelz", durch Zusammenfritten von Pinkfarben bestimmter Zusammensetzung mit der weißen Schmelzglasur:

$$\left.\begin{matrix}0{,}14\,K_2O\\0{,}86\,PbO\end{matrix}\right\}\,0{,}22\,Al_2O_3\cdot\left\{\begin{matrix}3{,}90\,SiO_2\\0{,}34\,SnO_2\end{matrix}\right.$$

im Verhältnis 1:3 erhalten.

---

[1] *Sprechsaal* **1912**, 436. — [2] *Sprechsaal* **1910**, 421. — [3] A. GRANGER, *Sprechsaal* **1914**, 359.
[4] *Sprechsaal* **1913**, 777. — [5] *Sprechsaal* **1912**, 38.

Braune Muffelfarben[1]. Unter den oben genannten Metalloxyden ist keines, das für sich allein, mit einem geeigneten Fluß gemischt, fähig ist, braune Aufglasurfarben zu erzeugen. Dagegen ist man wohl in der Lage, durch Mischung mehrerer Farbträger verschiedene braune Nuancen hervorzurufen. Die gebräuchlichsten bestehen aus Eisenoxyd und Zinkoxyd unter Berücksichtigung, daß der Farbton umso heller wird, je zinkreicher die Mischung ist. Will man dunkelbraune Farben herstellen, so fügt man dem Eisenoxyd Manganoxyd oder Braunstein bei und ändert den Farbton in beliebiger Weise durch Kobaltoxyd und Nickeloxyd.

Gebräuchliche braune Aufglasurfarben erhält man mittels folgender Mischung:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Eisenoxyd	7	14	28	56	56	28	14	7	43	43	20	20
Zinkoxyd	6	12	24	48	48	24	12	6	37	37	–	–
Kobaltoxyd	5	5	5	5	–	–	–	–	–	–	–	–
Manganoxyd	–	–	–	–	5	5	5	5	–	–	–	–
Nickeloxyd	–	–	–	–	–	–	–	–	2	1	6	3

Für sämtliche braunen Farbkörper kommt der Fluß Nr. 13 in Betracht, mit welchem sie im Verhältnis 1:3 gemischt werden.

Das Arbeiten mit Aufglasurfarben.

Da die Muffelfarben auf die bereits glasierte und glattgebrannte Oberfläche keramischer Waren aufgetragen werden, haften sie auf ihr nicht ohne weiteres, sondern müssen künstlich befestigt werden, bevor sie durch das Brennen aufschmelzen[2]. Für diesen Zweck versetzt man die Farben im allgemeinen mit Terpentinöl (gelegentlich werden auch Lavendel-, Spik-, Anis-, Nelken-, Mohnöl u. s. w. benutzt[3]), welchem stets ein kleiner Zusatz von Dicköl hinzugefügt wird[4], und verreibt diese Mischung mit dem Farbkörper auf einer Palette mittels eines Läufers nochmals fein. Die malfertige Farbe wird auf die gargebrannte Glasur aufgebracht und haftet hier nach dem Verdunsten des Terpentinöls mittels des Dicköls auf der glatten Glasur. Das Auftragen der Muffelfarben auf die Glasur erfolgt je nach dem beabsichtigten Zweck auf recht verschiedenartige Weise: durch Pinsel, Schablone, Aerograph, Stahlstich, Buntdruck u. s. w.[5] Obwohl Aufglasurfarben im allgemeinen wenig mit Säuren in Berührung kommen, wird doch Wert auf eine möglichst große Säurebeständigkeit gelegt[6].

Die auf die Glasuroberfläche aufgebrachten Farben werden durch Brennen bei 600–900°, im allgemeinen zwischen 750 und 850°, dauernd auf ihr befestigt, indem der Fluß, wie bereits oben geschildert, schmilzt und sich in geringem Maße mit der darunterliegenden Glasur verbindet[7]. Zum Aufschmelzen der Muffelfarben werden zwei voneinander verschiedene Arten von Öfen benutzt. Für kleinere Betriebe sind Muffeln mit periodischem Gebrauch geeignet und für größere kontinuierlich arbeitende Muffel-Kanalöfen.

Während die alten Muffelöfen periodisch beschickt, langsam angefeuert, gebrannt, abgekühlt und wieder entleert werden, ist das Wesentliche der kontinuierlichen Zugmuffeln eine dauernde Feuerstelle in der Mitte eines langen, meist 2mal gebrochenen Kanals, durch den das Brenngut hindurchgeschoben wird. Gemeinsam haben beide Ofensysteme die Art der indirekten Heizung, da Muffelfarben vor der reduzierend wirkenden Flamme geschützt werden müssen. Beide Arten von Öfen

[1] *Sprechsaal* **1891**, 821. – [2] STRELE, 92. – HAINBACH, 233. – M. MAYR, *Sprechsaal* **1891**, 147, 164; **1896**, 1116; **1900**, 269; **1901**, 1573; **1903**, 39, 1605; **1904**, 421; **1911**, 681. – Notizblatt **1891**, 178. *D. R. P.* 53702, 141 289, 146 201. – [3] *Sprechsaal* **1895**, 165, 193; **1903**, 1890; **1904**, 1725; **1907**, 44. – [4] *Sprechsaal* **1893**, 393; **1899**, 196. – *Tonind.-Ztg.* **1894**, 149. – [5] *Sprechsaal* **1905**, 1122. – [6] EISENLOHR, *Sprechsaal* **1926**, 645. *D. R. P.* 281 759. – [7] *Sprechsaal* **1904**, 1385.

kommen in zahlreichen Abarten vor[1], auf welche hier im einzelnen nicht näher eingegangen werden kann.

Die Abbildungen 401 und 402 stellen einen Kerabedarf-Tunnelmuffelofen dar, welcher sich in den letzten Jahren für das Einbrennen von Farben auf keramische Waren eingeführt hat.

Den Hauptbestandteil des Ofens bildet eine Muffel, welche aus einzelnen Muffelplatten zusammengestellt wird. Die Beheizung dieser Muffel erfolgt durch Heizkanäle, welche um die Muffel herum angeordnet sind. Die Öfen werden entweder je nach Art des Brennstoffes für Schrägrost- und Planrost-Halbgas- oder auch Gasfeuerung eingerichtet. In der Längsrichtung des Ofens sind Vorwärme-, Vollfeuer- und Abkühlzone zu unterscheiden.

Das zu brennende Gut wird auf temperaturbeständigen Stahlgußplatten über eine Kugelrollbahn durch die Öfen gedrückt. Dies geschieht entweder von Hand mit Handwinde und Übersetzungsgetriebe oder maschinell. Zur Aufnahme des Brenngutes dienen Brennkörbe aus gelochten Blechen oder Blechstreifen. Die Heizgase ziehen indirekt der ankommenden Brennware entgegen und werden im Gegenstromprinzip ausgenutzt.

Nach Passieren der Vollfeuerzone gelangt die Brennware durch die Abkühlzone, in welcher sie allmählich auf dem Wege durch den Ofen abgekühlt wird. Zwecks Kühlung der Kühlzone wird

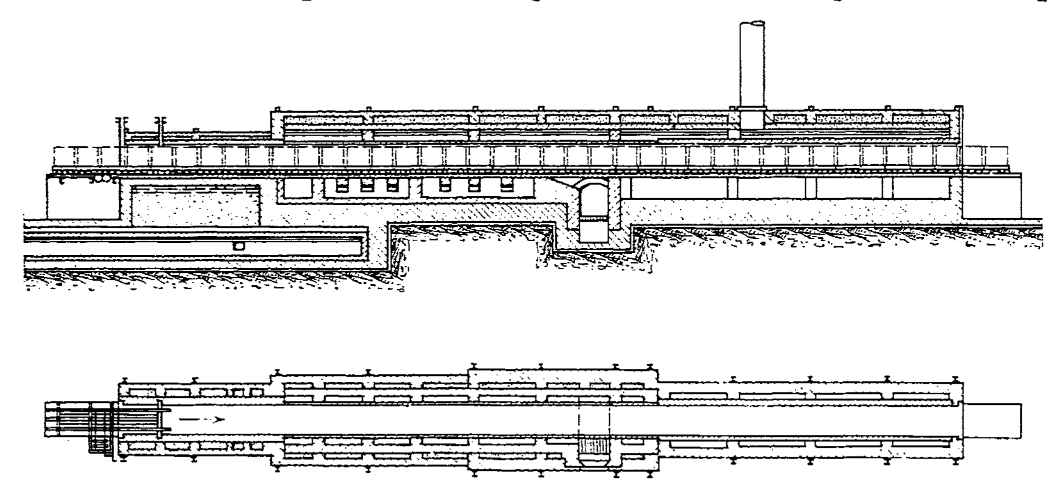


Abb. 401 und 402. Kerabedarf-Tunnelmuffelofen.

in dieser durch um die Muffel (*D. R. P.* 431 856) gelegte Züge Luft gesaugt, welche durch einen auf dem Ofen angeordneten Schornstein entweicht. Gleichzeitig wird die von dem Brenngut aus der Vollfeuerzone mitgeführte Wärme zur indirekten Vorwärmung der Verbrennungsluft ausgenutzt.

Ein besonderes Merkmal dieses Ofens ist die gute Regulierbarkeit der Vorwärme- und Abkühlkurve, die es gestattet, den Ofen jedem Brenngut anzupassen. Je nach der Höhe der zu erzielenden Muffeltemperatur werden die Muffelplatten aus Siliciumcarbid, Tonerde oder Schamotte hergestellt.

Die Aufglasur-Verzierungsmethode keramischer Waren durch Edelmetalle (Gold, Silber, Platin) fällt zwar nicht unmittelbar unter das Kapitel „Keramische

[1] LAMBERT, 219; *Keram. Rdsch.* **1914**, 74, 85; **1921**, 464, 472; *Sprechsaal* **1922**, 331; **1923**, 509; **1925**, 556. Prospekte der KERAMISCHEN INDUSTRIE BEDARFS-A. G., Charlottenburg. – SALVÉTAT, 58. – TENAX, 215. – MÜLLER, 138. – STRELE, 185, 201. – HERRMANN, 276 – SANDEMANN, 327. – *D. R. P.* 15794, 18225, 34743, 44990, 72701, 74595, 78911, 81580, 82374, 87784, 92815, 95496, 105 081, 105 119, 115 192, 123 655, 125 075, 180 764, 193 347, 203 216, 205 115, 256 080. – Deutsche Töpfer und Ziegler-Zeitung **1874**, 1; **1878** 403, 409; **1884**, 357; **1886**, 187; **1888**, 219, 233; **1889**, 17; **1894**, 376, **1895**, 86; **1897**, 390; **1898**, 337. – *Dinglers polytechn. Journ.* **210**, 266. – *Keram. Rdsch.* **1910**, 495, 507, 520; **1911**, 111, 157, 338, 349; **1912**, 181, 193, 292, 304, 498; **1913**, 16, 18, 26, 27, 42, 50, 94, 105, 258, 432, 443, 467, 478, 486. – Notizblatt **1882**, 188, 194; **1885**, 124; **1889**, 144; **1894**, 261, 265; **1895**, 223, 238; **1897**, 266. – Polyt. Zentralbl. **1873**, 1355. *Sprechsaal* **1874**, 311; **1875**, 239: **1876**, 5, 228; **1882**, 43, 331; **1885**, 745, 791; **1886**, 713; **1887**, 864; **1891**, 1016; **1892**, 385, 805; **1893**, 1053, 1103; **1894**, 234, 344, 438, 666, 689, 1111, 1142; **1895**, 59, 439, 501, 907, 972, 988; **1896**, 82, 465, 549, 606, 692, 755, 1253; **1897**, 1198, 1342; **1898**, 5, 127, 495, 590, 653, 745, 746, 984; **1899**, 391, 1500; **1900**, 237, 1631; **1901**, 179; **1902**, 195, 522, 713, 831, 1059, 1097, 1788; **1903**, 39, 492, 1642, 1715; **1904**, 84, 244, 462, 726, 1051, 1500, 1533, 1540, 1917; **1905**, 55, 207, 253, 488, 569, 608, 765, 1165, 1477, 1588; **1906**, 589; **1907**, 166, 211, 317, 492, 575, 675; **1908**, 15, 70, 163, 193, 220, 284; **1909**, 11, 144, 192, 489; **1910**, 438; **1911**, 27, 122, 139, 621, 634; **1912**, 46, 48, 125, 429, 430, 726; **1913**, 185, 231. – *Tonind.-Ztg.* **1881**, 84; **1883**, 102; **1894**, 60, 551; **1895**, 1, 549; **1896**, 295, 452, 673, 864, 917; 1898, 321, 552; **1899**, 1350, 1417; **1900**, 1094, 1426, 1827; **1901**, 1601, 1808; **1903**, 2170; **1904**, 1150, 1597; **1905**, 922; **1910**, 1162; **1911**, 790; **1913**, 1279, 1993.

Farben", schließt sich jedoch so eng daran an, daß sie wenigstens in den Grundzügen besprochen werden muß. Genau wie bei den Aufglasurfarben ist es eines der wichtigsten Erfordernisse für die Edelmetallverzierung von keramischen Gegenständen, das zum Auftrag bestimmte Metall in feinster Verteilung zu benutzen. Mit Hilfe von Flußmitteln und Terpentin- und Dicköl und darauffolgendem Muffelbrand werden die Edelmetalle auf der gargebrannten Glasur befestigt.

Um das Gold[1] in die gewünschte feine Verteilung überzuführen, löst man es in der bekannten Weise in Königswasser auf und fällt es durch Reduktion mit Eisenvitriol, Oxalsäure, schwefliger Säure oder Mercuronitrat. Speziell das letzte Fällungsmittel bietet den Vorteil, daß das Gold sehr voluminös und unter Einschluß von Quecksilberchlorür ausfällt, wodurch es eine größere Ausgiebigkeit erlangt als das durch Eisenvitriol reduzierte, dichtere Goldpulver.

Als Flußmittel werden dem feinpulverigen Gold 5–10% einer Mischung aus 2–3 Tl. basischem Wismutnitrat mit 1 Tl. Borax zugesetzt. Soll die Brenntemperatur erniedrigt werden und ist man dadurch gezwungen, einen leichter schmelzenden Fluß zu benutzen, so wird das basische Wismutnitrat mit ein wenig Bleiborat versetzt. Hat man zu der Fällung der Goldchloridlösung nicht Mercuronitrat, sondern ein anderes Reduktionsmittel benutzt bzw. hat man bei der Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul nicht genügend Quecksilberchlorür mit niedergeschlagen, so wird das Goldpulver häufig mit der Hälfte seines Gewichts an Quecksilberoxyd verdünnt, um es sparsamer auftragen zu können. Im Brande verdunstet das Quecksilberoxyd bekanntlich vollständig. Mischungen des Goldes mit Silberchlorid verändern seine rötliche Farbe gegen Gelb, während ein Zusatz von Platin das Rot verstärkt. Weitere Farbverschiebungen der Goldtöne lassen sich durch Zusatz geeigneter Schmelzfarben erzielen[2]. Neuerdings sind durch Auflösen von Silberbenzoat oder zweckmäßiger Silberharz im Glanzgold auch grüne Farbtöne erzielt worden[3].

Da die Goldfarben bei dem Brennen in der Muffel ein mattes und unscheinbares Aussehen annehmen, so wird ihnen durch Polieren mit Blutstein oder Achat nachträglich Glanz verliehen. Silber und Platin finden verhältnismäßig selten als Dekorationsmittel Verwendung; wenn aber, dann gleicht die Aufbereitung und Anwendung genau der des Goldes[4]. Seit im Jahre 1830 KÜHN in Meißen eine billigere Methode fand, keramische Waren mit einem glänzenden Goldüberzug zu versehen, hat diese Glanzgoldmethode eine bedeutende Verbreitung gewonnen[5].

Das Verfahren beruht auf der Überführung des metallischen Goldes unter etwaigem Zusatz geringer Rhodiummengen in lösliche organische Verbindungen, Auftragen derselben auf die gargebrannte Glasur und Zerstörung der organischen Bestandteile während des Muffelbrandes unter Abscheidung eines äußerst dünnen, glänzenden Goldhäutchens.

Eine vielfach angewendete Methode ist diejenige von DUTERT.

Eine Lösung, die 32 *Gew.-Tl.* Gold, 128 *Gew.-Tl.* Salpetersäure und die entsprechende Menge an Salzsäure enthält, wird mit 0,12 Tl. metallischem Zinn und 0,12 Tl. Antimonchlorid versetzt und mit 500 Tl. Wasser verdünnt. Eine zweite bis zur Klarheit erhitzte Lösung von 16 Tl. Schwefel, 16 Tl. venetianischem Terpentin und 80 Tl. Terpentinöl wird mit 50 Tl. Lavendelöl versetzt und dann mit der Goldlösung unter Erwärmen und Umschütteln vereinigt. Dadurch geht das Gold vollständig in das Öl über. Nach Abscheiden der überstehenden Flüssigkeitsschicht und Auswaschen der Säuren werden unter Erwärmung 65 Tl. Lavendelöl und 100 Tl. Terpentinöl hinzugefügt. Der geklärte Teil der Flüssigkeit wird mit 5 Tl. Wismutfluß versetzt und muß vor der Verwendung zweckmäßig erwärmt werden[6].

Nach einer anderen Methode werden Gold, Wismut und Cadmium in Königswasser gelöst; zu dem eingedampften Rückstande werden Schwefelbalsam, Harz, Lavendelöl, Rosmarinöl und Nitrobenzol zugesetzt[7, 8]. Infolge der überaus dünnen Goldschicht ist dieses Verfahren verhältnismäßig billig, jedoch sind aus dem gleichen Grunde die Glanzgoldverzierungen sehr wenig haltbar.

Unterglasurfarben[9]. SEGER leitet seine Arbeit „Über Unterglasurfarben und deren Herstellungsweise"[10] mit folgenden allgemeinen Ausführungen ein:

---

[1] *Sprechsaal* **1881**, 563; **1889**, 961; **1892**, 240, 919; **1894**, 463; **1895**, 527; **1896**, 335, 787, 1198; **1898**, 462, 746; **1899**, 162; **1900**. 92; **1902**, 280, 715, 730; **1903**, 563, 1086; **1905**, 304; **1907**, 445; **1908**, 83; **1909**. 326; **1911**, 561; **1912**, 525; **1913**, 29, 361; **1914**, 359. – *D. R. P.* 206 343. – *Tonind.-Ztg.* **1892**, 584. – [2] *Sprechsaal* **1894**, 486, 823; **1896**, 364; **1898**, 1541; **1914**, 360. – *D. R. P.* 99228. – Keramos **1924**, 239. – [3] F. CHEMNITIUS, *Sprechsaal* **1927**, 313. – [4] *Sprechsaal* **1896**, 1199; **1905**, 854. – [5] *Sprechsaal* **1881**, 482; **1887**, 345; **1888**, 815; **1889**, 203, 243, 301, 817; **1890**, 901; **1892**, 919; **1893**, 292, 678, 704, 978, 1025; **1894**, 319, 520; **1895**, 1073; **1898**, 462, 621; **1899**, 827, 1121; **1900**, 10, 92, 1636; **1901**, 768; **1905**, 400; **1914**, 360. – [6] GRANGER, La Ceramique **1912**, 262; **1913**, 3. – [7] K. FUGIYOSLI (*Jap. P.* 2602); Transact. Ceram. Soc. 25, 1925/26. – [8] P. BUDNIKOFF, *Chem. Ztribl.* **1925**, II, 683, ferner F. CHEMNITIUS, *Chem.-Ztg.* **1929**, 857. – [9] Sprechsaalkalender 1929, 92. – W. FUNK, *Ber. Dtsch. keram. Ges.* **1**, 24–36 [1920]. – [10] *Tonind. Ztg.* **1888**, 467. – SEGER, Gesammelte Schriften, 531.

„Als Unterglasurfarben für die keramische Industrie können naturgemäß nur Mischungen oder Verbindungen von Metalloxyden verwendet werden, welche entweder unzersetzt in der Glasur suspendiert bleiben oder bei einer teilweisen oder vollständigen Auflösung in der schmelzenden Glasur dieser eine bestimmte intensive Farbe erteilen. Als färbende Metalloxyde kommen in der Praxis bislang die folgenden zur Anwendung:

Kobaltoxyd für blaue Farbtöne, Nickeloxyd für braune, Kupferoxyd für grüne oder blaugrüne, Manganoxyd für braune und violette, Eisenoxyd für braune, gelbe oder rote, Uranoxyd für gelbe, Chromoxyd für grüne oder rote, die Edelmetalle Gold, Platin, Iridiumoxyd für Rot und Grau bzw. Schwarz; ferner kommen in Betracht als farblose Bestandteile, aber einige der färbenden Oxyde durch ihre Anwesenheit direkt nuancierend: Zinnoxyd, Zinkoxyd, Antimonsäure, Tonerde, Kalk und einige andere Stoffe."

Über die theoretischen Gründe dieser Farbbeeinflussung wurde bereits in der Einleitung berichtet. SEGER fährt dann fort:

„Die Metalloxyde geben, ihre Reinheit vorausgesetzt, unter den Glasuren bestimmte Farbtöne; diese stimmen aber keineswegs unter allen Glasuren miteinander überein. Nicht allein die größere oder geringere Schmelzbarkeit der Glasur ist hierfür maßgebend, sondern auch diejenigen Stoffe, welche die Glasur als Flußmittel enthält, Alkalien, Kalk, Bleioxyd, Borsäure u. s. w., verhalten sich hier sehr verschieden in bezug auf die Farbennuancen, welche ein und dieselbe Farbe unter der Glasur gibt. Man wird bei Anwendung von Farben deshalb stets die Beschaffenheit der Glasur im Auge haben müssen. Man ist auch bei der Vielseitigkeit der Einflüsse, wenn man die Zusammensetzung der Glasur kennt, gar nicht imstande, anzugeben, welche Farbe oder vielmehr Farbennuance eine bestimmte Unterglasurfarbe unter der Glasur geben wird. Man ist hierin lediglich auf den Versuch angewiesen. Wenn wir nun die färbenden Metalloxyde miteinander mischen, so werden zwar im allgemeinen Mischfarben zwischen diesen entstehen; werden diese Mischungen jedoch vorher vor dem Aufstreichen ausgeglüht, so daß chemische Verbindungen unter ihnen entstehen, so zeigen sich sehr häufig wesentlich andere Farben, die in der Nuance weiterhin schwanken, je nach der Temperatur, welcher sie ausgesetzt waren. Also auch in der Darstellung der Farbe selbst, ganz unabhängig von der Beschaffenheit der Glasur, kann ein Grund liegen für die Verschiedenheit des Farbtons. Daß die Innigkeit der Mischung der einzelnen Bestandteile einen großen Einfluß auf die Färbung hat, welche das Gemisch von Oxyden gibt, ist selbstverständlich; dabei kommt es sehr viel auf den Grad der Mahlung an"[1]. „Ferner wird man immer darauf zu sehen haben, daß man solche Verbindungen von Metalloxyden herstellt, welche sich möglichst widerstandsfähig gegen die lösenden Wirkungen der Glasur erweisen. Eine solche Verbindung bietet uns der Spinell dar, wie RÖSLER bereits vor langem dargelegt hat, und man wird immer gut tun, den Farben eine ähnliche Zusammensetzung zu erteilen. Der eigentliche Spinell ist zusammengesetzt aus 1 Äquivalent Tonerde und 1 Äquivalent Magnesia, und man erhält immer die widerstandsfähigsten Körper, wenn man die herzustellenden Farben in ähnlichen Verhältnissen zwischen einem Monoxyd und einem Sesquioxyd bildet."

Die innige Mischung verschiedener Stoffe vor ihrer chemischen Verbindung durch Glühen erfolgt auf viererlei Weise[2]:

1. Durch Zusammenmahlen der wasserunlöslichen Stoffe in der Porzellankugelmühle mit Wasser[3].

2. Durch Ausfällung wässeriger Lösungen zweier oder mehrerer Farbsalze durch ein gemeinsames chemisches Fällungsmittel (darauffolgendes sehr sorgfältiges Auswaschen des Niederschlags ist Bedingung).

3. Zusammenschmelzen von 2 oder mehreren Farbsalzen in ihrem Krystallwasser, Glühen bis zur Zersetzung der Salze unter Zurückbleiben der Oxyde und sorgfältiges Auswaschen der letzteren.

---

[1] Vgl. PUKALL, Anorganische Synthesen. *Silikat-Ztschr.* **1914**, 65. — *Sprechsaal* **1926**, 629. — [2] Vgl. BERGE, *Sprechsaal* **1913**, 206. — [3] Purpure werden mit Spiritus gemahlen.

4. Aufsaugeverfahren[1]. Durch Aufsaugen wässeriger Metallsalzlösungen durch „Farbunterlagen", wie Tonerde, Kieselsäurehydrat, Kaolin, Zinkoxyd, Metazinnsäure, Calciumphosphat u. s. w.

Für Steingutunterglasurfarben sind die folgenden Mischungen empfehlenswert:

Farbe	Grünlich-schwarz	Braun-schwarz	Blau-schwarz	Dunkel-braun	Rot-braun	Hellrot-braun	Gelb-braun	Dunkel-braun	Dunkel-blau	Dunkel-blau	Blau	Hell-blau	Dunkel-graublau	Dunkel-blaugrün	Blau-grün
Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Eisenoxyd	34,4	51,2	45,4	22,1	22,8	17,8	13,7	–	–	–	–	–	–	–	–
Chromoxyd	65,6	48,8	43,2	21,0	21,7	16,9	13,1	48,9	–	–	–	–	–	19,2	–
Kobaltoxyd	–	–	11,4	–	–	–	–	–	–	44,6	–	–	50,0	41,8	–
Tonerde	–	–	–	56,9	–	11,4	17,6	–	36,0	55,4	48,4	53,9	–	39,0	51,6
Zinkoxyd	–	–	–	–	55,5	53,9	55,6	–	–	–	19,1	37,1	–	–	20,2
Manganoxyd	–	–	–	–	–	–	–	51,1	–	–	–	–	–	–	–
Kobaltphosphat	–	–	–	–	–	–	–	–	64,0	–	32,5	9,0	–	–	–
Nickeloxyd[2]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	50,0	–	–
Kobaltchromat	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	28,2
Ausglühtemperatur	S. K.14	14	14	14	14	14	14	7	7	14	7	7	7	14	14
Bemerkungen	red.	red.	red.	–	–	–	–	–	–	red.	red.	red.	red.	red.	red.

Farbe	Hellblau-grün	Dunkel-grün	Chrom-grün	Hellgrün	Hellgelb-grün	Pinkrot	Pinkrot	Dunkel-pinkrot	Pinkrot, sehr hell, Fliederfarben	Flieder-farbe	Purpur-rot
Nr	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Kobaltchromat	7,4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Zinkoxyd	37,8	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Tonerde	54,8	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Nickeloxyd[3]	–	65,4	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Chromoxyd	–	34,6	100,0	25,0	–	0,6	–	0,5	4,7	–	–
Kalkspat	–	–	–	50,0	34,0	23,2	24,2	34,8	9,4	–	–
Quarz	–	–	–	25,0	–	23,2	24,7	19,7	9,4	–	–
Bariumchromat	–	–	–	–	46,0	–	1,1	–	–	4,1	–
Borsäure	–	–	–	–	20,0	–	–	–	–	–	–
Zinnoxyd	–	–	–	–	–	53,0	50,0	45,0	76,5	68,5	–
Borax	–	–	–	–	–	–	–	–	–	27,4	–
Gold	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10 als Chlorid
Zettlitzer Kaolin	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	90
Ausglühtemperatur	S. K.14	14	–	14	1050°	K. 9	K. 9	K. 9	K. 9	1050°	900°
Bemerkungen	red.	red.	–	–	–	oxydierend brennen					–

Das Aufsaugeverfahren ist die bequemste und sparsamste Methode zur Darstellung keramischer Farben für die Unterglasurmalerei, da es die denkbar feinste Verteilung des färbenden Stoffes in der Unterlage gestattet. Die Methode besteht darin, daß man von geeigneten feuerbeständigen, an sich aber nicht gefärbten Stoffen, wie Kieselsäure, Tonerdehydrat, Kaolin u. s. w., Lösungen der leichtlöslichen Metallsalze mit färbenden Oxyden aufsaugen läßt und in getrocknetem Zustande bei einer Temperatur von S. K. 0,10 ausglüht.

Die nach diesen 4 Verfahren innigst gemischten und von ev. schädlichen Beimengungen durch Auswaschen befreiten Gemenge werden nun durch Glühen chemisch aneinander gebunden bzw. in den Zustand fester Lösungen übergeführt. Die Glühtemperatur wird je nach dem verfolgten Zweck verschieden gewählt und schwankt zwischen 900 und 1400°.

PUKALL, *Sprechsaal* **1912**, 211. – BÜTTNER, *Sprechsaal* **1913**, 193. – [2] Die mit Nickeloxyd erhaltenen blauen und grünen Färbungen färben die Steingutglasur braun, sobald nur eine geringe Menge an Nickeloxyd in Lösung geht. Daher müssen diese Farben als unzuverlässig bezeichnet werden (PERRY, s. o.). – [3] Bei Gegenwart von *MgO* gehen die Farben ins Graue über (J. D. WHITMER, Journal Amer. Ceram. Soc. **4**, 357 [1921]. und *Keram. Rdsch.* **29**, 377).

Nach der Verwendungsart bzw. Temperatur unterscheidet man im wesentlichen 2 Gruppen von Unterglasurfarben: 1. für Steingut[1], 2. für Porzellan[2]. Für Weichporzellan und Feinsteinzeug[3], deren Glattbrenntemperatur zwischen derjenigen der beiden Grenzprodukte liegt, werden im wesentlichen die Porzellanunterglasurfarben benutzt, die hier jedoch wegen der niedrigen Brenntemperatur reichere und lebhaftere Farbtöne entwickeln als bei dem höher gebrannten Hartporzellan. Zu diesen Farben treten jedoch für Feinsteinzeug und Weichporzellan noch einige andere Farbkörper hinzu, wie Pink, Kupferoxydulrot u. s. w., welche gesondert besprochen werden.

Farbe	Rosa	Eisenrot	Gelb	Gelb	Hellgelb	Orange
Nr.	27	28	29	30	31	32
Gold	2 als Chlorid	–	–	–	–	–
Zettlitzer Kaolin	98	–	–	–	–	–
Eisenoxyd	–	50,0	–	–	–	14,3
Tonerde	–	50,0	–	14,0	11,0	–
Antimonoxyd	–	–	–	35,0	26,0	26,2
Mennige	–	–	–	51,0	38,0	39,7
Salpeter	–	–	–	–	–	19,8
Zinnoxyd	–	–	–	–	12,0	–
Kalkspat	–	–	–	–	13,0	–
Zinkoxyd	–	–	50,0	–	–	–
Rutil, 99%ig	–	–	50,0	–	–	–
Ausglühtemperatur	900°	950°	1000°	959°	950°	1000°

Die ausgeführten Steingutunterglasurfarbkörper werden ausnahmslos sorgfältig ausgewaschen und häufig mit 20% einer Steingutglasur nochmals zusammengefrittet und fein gemahlen. In jedem Fall empfiehlt sich ein Zusatz von 5–10% eines fetten, weiß brennenden Tones zu dem Farbkörper, um ihn leichter malfähig zu machen.

In der obigen tabellarischen Zusammenstellung sind auch einige Zusammensetzungen von Pinkfarbkörpern erwähnt worden, die interessant genug sind, um näher besprochen zu werden. Auffallend ist der sehr niedrige Chromgehalt sämtlicher Farbkörper und die Tatsache, daß die dunkler gefärbten weniger Chromoxyd enthalten als die helleren, fliederfarbenen (bei noch höherem Chromgehalt verschwindet die rote Farbe ganz und macht dem üblichen Chromgrün Platz). Daneben besitzt ein hoher Zinkoxyd- und ein hoher Kalkgehalt große Bedeutung. Die Ansichten über die Konstitution der Pinkfarbe sind heute noch nicht vollkommen geklärt[4].

Leykauf vertrat die Meinung[5], daß die Rotfärbung des Pinks auf Bildung von zinnsaurem Chromoxyd zurückzuführen ist. Zur Widerlegung dieser Ansicht hat Petrik umfangreiche und wertvolle Untersuchungen ausgeführt, über die im folgenden berichtet werden soll[6]. Da beim Glühen eines Gemenges, welches nur 2–3% Kaliumbichromat enthält, ein großer Teil der Chromsäure unzersetzt und aus der roten Farbe auswaschbar bleibt, nimmt Petrik an, daß zinnsaures Chromoxyd der färbende Bestandteil des Pinkrots nicht sein kann; denn dann müßte beim Glühen eines Gemenges, welches Zinnsäure im Überschuß enthält, alle Chromsäure gebunden werden. In Wirklichkeit bringen jedoch nur sehr geringe Mengen von Chrom die rote Farbe zustande, und ein Chromüberschuß zerstört sie wieder. Aus diesem Grunde vertritt Petrik die Ansicht, daß in der Pinkfarbe die Zinnsäure nur das indifferente Verteilungsmittel ist, welches die rote Modifikation einer Chromverbindung trägt, so wie im Goldpurpur das Zinndioxyd nur der Träger des feinverteilten Goldes ist. Um den Beweis zu bringen, daß die Zinnsäure kein wesentlicher Bestandteil des roten Farbstoffs ist, versuchte Petrik, die rote Farbe mit anderen Verteilungsmitteln herzustellen, u. zw. vor allem mit Tonerde, indem er sich von dem Gedanken leiten ließ, daß doch auch nur sehr geringe Mengen von Chromoxyd den Rubin rot zu färben imstande sind. Es gelang ihm auch, durch Glühen eines Gemenges von Aluminiumhydroxyd und Kaliumbichromat Farbkörper herzustellen, welche bei sehr geringem Chromgehalt rot sind, bei Erhöhung desselben bei Tageslicht grün, dagegen bei Lampenlicht rot erscheinen und schließlich bei größerem Chromgehalt nur die grüne Farbe des Chromoxyds zeigen.

[1] Perry, Trans. Engl. Ceram. Soc. **13**, 67. – Berge, *Sprechsaal* **1914**, 97, 113. – Schneider, *Sprechsaal* **1924**, 10. – R. Rieke u. W. Paetsch, *Ber. Dtsch. keram. Ges.* **2**, 77 [1921], und ebenda **3**, 147 [1922]. – [2] Fieth, *Sprechsaal* **1919**, 37. – Berge, *Sprechsaal* **1913**, 206. – T. Montgomery, Trans. Americ. Ceram. Soc. **1911**, 723. – R. M. Howe, *Keram. Rdsch.* **1914**, 415. – W. Henze, *Keram. Rdsch.* **1925**, 475. – [3] E. Buss, *Keram. Rdsch.* **1925**, 680, 714. – [4] Transactions of the American Ceramic Society **1902**, 230; **1903**, 242; *Sprechsaal* **1903**, 1597; **1904**, 1414. – Ramsden, Transact Ceram. Soc. **12**, 238. – [5] *Journ. prakt. Chem.* **19**, 127. B. S. Radcliffe und C. L. Walduck, Transact. Amer. Ceram. Soc. **17**, 278. – W. Henze, Keramos **1926**. 23. – [6] Zentralbl. f. Glasind. und Keramik **1891**, Nr. 184. – *Tonind.-Ztg.* **1891**, 101. – Zentralbl. für Glas-, Porzellan- und Ziegelind. **1906**, Nr. 680. – *Sprechsaal* **1907**, 361.

Ähnliche rote Farbkörper erhielt PETRIK auch auf dem dem Spinell entsprechenden Gemenge von Aluminium-Magnesiumoxyd, während seine Versuche, den roten Farbkörper auf den Oxyden der alkalischen Erdmetalle darzustellen, zu keinem befriedigenden Resultat führten. Da sich auf dem aus Aluminium-Chromoxyd bestehenden Körper die rote Farbe nur bei hoher Temperatur entwickelt und sie dem reduzierenden Feuer widersteht, empfahl PETRIK ihn als rote Scharffeuerfarbe für Hartporzellan. Leider hat dieses Scharffeuerrot bisher nur sehr geringe Verbreitung gefunden. R. H. MINTON[1] stellte ein Chromrot unter Verwendung von Zink her und ermittelte dessen chemische Zusammensetzung als chromsaures Zink. PUKALL bespricht seine Arbeiten auf diesem Gebiete unter dem Titel Neue Porzellanscharffarben[2]. Später hat PETRIK noch Pinkrot in zinnfreien, stark zinkhaltigen Glasuren hergestellt. Er schließt seine Arbeiten mit folgender Zusammenfassung:

„Alle diese Tatsachen sprechen für die Richtigkeit meiner Voraussetzung, nach welcher die rote Pinkfarbe nur eine auf indifferenten Körpern feinverteilte rote Verbindung des Chroms ist. Es wäre höchstens noch die Frage, ob dieser rote Körper Chromoxyd oder eine andere, durch Dissoziation des Chromoxyds bei hoher Temperatur entstehende Oxydationsstufe des Chroms ist. Nachdem aber reines Chromoxyd, im elektrischen Ofen geschmolzen, nicht dissoziiert, sondern die grüne Farbe beibehält, so glaube ich annehmen zu können, daß der rote Farbkörper auch nur Chromoxyd ist.“

Demgegenüber sei auf das bekannte Herstellungsverfahren von Chromaten aus Chromiverbindungen hingewiesen, nach welchem Verbindungen der Chromsäure entstehen, wenn man Chromeisenstein mit Ätzkalk und etwas Soda unter Luftzutritt stark erhitzt:

$$2\,Cr_2O_3 \cdot FeO + 4\,CaO + 7\,O = 4\,CaCrO_4 + Fe_2O_3.$$

Ferner wurde mehrfach beobachtet, daß für Pinkrot geeignete Mischungen beim Erhitzen auf Kegel 7–9 nur dann rote Farbkörper lieferten, wenn der Brand oxydierend geleitet wurde, und daß die gleichen Mischungen in reduzierendem Feuer oder in einem Brande, der keinen Luftüberschuß enthielt, farblos bzw. ganz schwach grün gefärbt erschienen. Es spricht nichts dagegen, daß Tonerde, Zinkoxyd, Magnesia u. s. w. in analoger Weise katalytisch wirken können wie Kalk. Ob es sich nachher um eine Suspension von Chromtrioxyd oder einem chromsauren Salz auf Zinnoxyd, Tonerde u. s. w. als Unterlage handelt oder um eine feste Lösung, bleibt eine offene Frage[3].

Das Brennen von Pinkfarben muß unter allen Umständen in oxydierender Ofenatmosphäre erfolgen, da reduzierende Gase das Rot zerstören und ein ganz unscheinbares, helles, verwaschenes Grün entwickeln. Die Brenntemperatur darf den Schmelzpunkt des Kegels 9 nicht übersteigen.

Die gleiche Brenntemperatur, jedoch reduzierendes Brennen, erfordern die roten Kupferoxydul-Unterglasurfarben, die seit einigen Jahrzehnten in Nachahmung alter chinesischer Vorbilder in Meißen ausgeführt werden[4], nachdem bereits SEGER folgende Mischung zur Rot-Unterglasurmalerei mittels Kupferoxyduls empfohlen hatte[5]:

Kupferoxyd	7,5 Tl.	in reduzierendem Feuer gefrittet.
Zinnoxyd	10,0 „	
Barytglasur: $\begin{bmatrix}0{,}5\,Na_2O \\ 0{,}5\,BaO\end{bmatrix} 0{,}5\,B_2O_3 \cdot 2{,}5\,SiO_2$	82,5 „	
	100,0 Tl.	

Die Anwendung der Kupferoxydul-Rotmalerei unter Glasur erfordert große Vorsichtsmaßregeln. SEGER sagt darüber:

„Es ist nötig, daß das Kupferoxydulsilicat als solches beim Brennen erhalten bleibt durch Abschluß der atmosphärischen Luft durch die Glasurschicht. Es darf also mit der reduzierenden Wirkung der Feuergase nicht eher aufgehört werden, bis die über der Malerei liegende Glasur in Fluß übergeht und dadurch die Kupferverbindung vor einer Wiederoxydation geschützt wird. Schmilzt man die weiße Porzellanglasur erst zu einem Glas im Gutfeuer ein und glasiert nach dem Mahlen derselben die Gefäße mit dieser geschmolzenen Glasur, so erfolgt das Fließen derselben etwas früher, als wenn man sie roh auf die Oberfläche bringt, und man ist damit eher gesichert, das Rot zu erhalten.“

Porzellanunterglasurfarben. Sowohl Pinkrot wie Kupferoxydulrot sind bei der Herstellungstemperatur des Hartporzellans 1350–1400° (C) nicht mehr

[1] Transact. Amer. Ceram. Soc. **17**, 667, und *Sprechsaal* **1920**, 215. – [2] *Keram. Rdsch.* **1912**, 175. – *Sprechsaal* **1912**, 211. – [3] Keramos **1927**, 255. – BIMS und CRAIG, Journal Amer. Ceram. Soc. **1927**, 73. – A. BERGE, *Sprechsaal* **1911**, 581; **1912**, 1, 17, 37. – A. HEUBACH, *Sprechsaal* **1913**, 597. – A. S. REA, Transact. Ceram. Soc. **12**, 517; **14**, 172. – R. H. MINTON, ebenda **19**, 378. – G. H. BROWN, ebenda **11**, 228, und *Sprechsaal* **1910**, 308. – R. H. MINTON, Transact. Amer. Ceram. Soc. **17**, 667 und *Sprechsaal* **1920**, 215. – [4] *Sprechsaal* **1911**, 360. – BERDEL, Keramisches Zentralblatt **1**, 19, 35. – FRAUCHET, *Sprechsaal* **1911**, 49. – H. KÜHL, *Sprechsaal* **1921**, 383. – A. GRANGER, *Sprechsaal* **1914**, 552. – *Tonind.-Ztg.* **1911**, 1288. – [5] *Tonind.-Ztg.* **1890**, 671. – SEGER, Gesammelte Schriften, 608.

beständig. Nur noch ganz wenige Metalloxyde widerstehen dieser Brenntemperatur so gut und zuverlässig, daß man sie dauernd als Unterglasurfarbkörper gebrauchen kann. Am häufigsten werden Kobaltoxyd, Chromoxyd, Manganoxyd, Eisenoxyd, Uranoxyd, Gold, Platin und Iridium für sich, in Mischung oder Verbindung bzw. fester Lösung mit Tonerde und in Mischung untereinander gebraucht.

Kobaltoxyd[1] wird fast nie für sich benutzt, da es bekanntlich bei höheren Temperaturen unter Bildung von Kobaltoxydul und Sauerstoff dissoziiert. Dieser entweichende Sauerstoff treibt die schmelzende Glasur leicht unter Blasen- oder Pockenbildung auf. Aus diesem Grunde wird Kobalt mit Vorliebe in Form von Oxydul in Verbindung bzw. fester Lösung mit Tonerde in verschiedenen Verhältnissen benutzt, da die Anwesenheit dieser Verbindung die Sauerstoffaufnahme von Kobaltoxydul und daher die Bildung und Wiederzersetzung von Kobaltoxyd verhindert. Neben Tonerde dienen diesem Zweck auch Magnesia, Kaolin, Feldspat, Quarz, Porzellanglühscherben, Porzellanmasse oder auch Porzellanglasur. Der Zusatz von Feldspat erhöht infolge seines Kaliumgehalts die Leuchtkraft der Farbe. Die Art der Verbindung oder Mischung erfolgt nach einem der oben (s. S. 832) genannten 4 Verfahren. Der Kobaltgehalt der Mischungen schwankt je nach dem zu erzielenden Farbton.

Chromoxyd wird zur Erzielung von grünen Unterglasurfarben im allgemeinen rein, ohne Zusatz anderer Stoffe, benutzt, da es gegenüber reduzierenden Gasen bei 1450° überaus widerstandsfähig ist und von schmelzenden Porzellanglasuren nur wenig chemisch gelöst, sondern größtenteils mit der Eigenfarbe im Glase suspendiert wird. Für blaugrüne Farben wurde der aus der Mischung von 3 Tl. Chromoxyd und 1 Tl. Kobaltoxyd entstehende Farbkörper schon weiter oben erwähnt. Er kann durch größeren oder geringeren Gehalt an dem einen oder anderen Bestandteil und durch Verdünnung mit Tonerde, Zinkoxyd u. s. w. in weiten Grenzen abgetönt werden[2].

Für Braun werden folgende Mischungen empfohlen[3]:

	I	II		I	II
Schwefelblüte	100 *Gew.-Tl.*	95 *Gew.-Tl.*	Manganoxyd	150 – 200 *Gew.-Tl.*	250 – 300 *Gew.-Tl.*
Chromsaures Kalium	100 „	100 „	Glühscherben	30 „	– „
Eisenvitriol	100 „	90 „	Kaolin	– „	25 „

mit etwa 900 – 950° als Ausglühtemperatur.

Als Manganrot empfiehlt PUKALL[4] den nach dem Aufsaugeverfahren hergestellten Farbkörper 0,15 $MnO \cdot Al_2O_3$ bis 0,2 $MnO \cdot Al_2O_3$. Uranrot bei oxydierendem Brande wird von CH. F. BINNS und F. LYTTLE[5] beschrieben.

Die Edelmetalle Gold, Platin und Iridium werden zur Herstellung von Rosa, Grau und Schwarz benutzt. Weniger reine, grau- und braunschwarze[5] Töne erhält man durch Mischungen von Rutil[6] mit Uranoxyd, Kobaltoxyd, Eisenoxyd, Nickeloxyd, Kupferoxyd, Manganoxyd und Chromoxyd.

Eine Reihe von Phosphaten, seltenen Erden u. s. w. hat HERRAMHOF[7] als Farbkörper bei S. K. 13 – 14 versucht und damit ganz interessante Resultate erzielt, die im Auszug wiedergegeben werden, praktische Bedeutung jedoch bis zum heutigen Tage nicht erlangt haben.

Neodymphosphat	rosenrot, Stich ins Blaue	Manganoxyd mit Titansäure	gelb
Praseodymphosphat	lauchgrün	Cerdioxyd mit Wolframsäure	blaugrün
Ferriphosphat	gelb nach braun	Neodymoxyd mit Wolframsäure	rot, Blaustich (ungleichmäßig)
Kobaltphosphat	blau	Cermolybdat	hellblau
Chromphosphat	grün	Ceruranat	schwarzgrau
Kupferphosphat	schmutziggelb (blasig!)	Neodymchromat	graugrün
Eisentitanat	rot (unsicher)	Cerchromat	gelbgrün
Certitanat	gelb bis braungelb	Lanthanchromat	graugrün

[1] BIMS und WARDNER, Journal Amer. Ceram. Soc. **1927**, 757. – [2] C. P. SHAH, *Keram. Rdsch.* **1907**, 279. – [3] *Sprechsaal* **1902**, 368. – [4] *Sprechsaal* **1912**, 211. – [5] Journal Amer. Ceram. Soc. **3**. 913, und *Ber. Dtsch. keram. Ges.* **2**, 32. – [6] *Sprechsaal* **1913**, 206. – [7] *Sprechsaal* **1906**.

Lösungsfarben, erhalten im Scharffeuer (S. K. 13) auf Porzellan mit Salzlösungen.

Bezeichnung der Farbkörper	Lösungsverhältnis	Im kleinen Versuchsgasofen mit oxydierendem Feuer unter der Glasur erhaltene Färbung	Im großen Porzellanofen erhaltene Färbungen: unter der Glasur, an geschützter Stelle gebrannt	unter der Glasur, dem Rauch ausgesetzt gebrannt	auf der Glasur, an geschützter Stelle gebrannt	auf der Glasur, dem Rauch ausgesetzt gebrannt
Rutheniumchlorid . .	1 : 100	grauschwarz	Je nach der Stärke des Auftragens hellgrau bis mittelgrau	lichtgrau mit schwach bräunlichem Stich	hellgrau	hellgrau mit bräunlichem Stich
Rhodiumchlorid . .	1 : 100	grauschwarz	dunkelgrau	etwas heller grau	dunkelgrau	dunkelgrau
Iridiumchlorid . . .	1 : 100	grauschwarz	schwach hellgrau bis grau	ganz schwach grau	hellgrau	bräunlichgrau
Palladiumchlorid . .	1 : 100	schwarzgrau	dunkelgrau bis schwarz	hellgrau	dunkelgrau	grau
Platinchlorid	1 : 100	schwarzgrau	grau bis schwarz	grau	grauschwarz	braungrau
Kupfernitrat	1 : 5	grau	Die verschiedenen Tönungen von grau, etwas blasig aufgekocht, bis schwarzbraun	schwach grau; Farbe kaum erkennbar	schwarzgrau; blasig	bräunlich; mit Blasen
Goldchlorid	1 : 100	intensiv rotbraun	rosa bis violett	schwach rosa, wesentlich heller als an geschützter Stelle	rosa bis violett	rosa, zum Teil mit rotbrauner Schattierung
Vanadinchlorid . . .	1 : 10	hellgrau	hellgrau	ganz licht hellgrau	dunkelgrau	hellgrau
Silbernitrat	1 : 3	bräunlichgrau	Silbernitrat gab nur in ganz *konz.* Lösungen und an möglichst geschützter Stelle ein helles Grau, in schwachen Lösungen dagegen keine Färbung		Silbernitrat kochte auf der Glasur auf, die Versuchsstücke blieben in den meisten Fällen farblos, nur gelegentlich war schwachgraue Färbung zu konstatieren	
Chromsäure	1 : 1	grün	grün	hellgraugrün	intensiv gelbgrün	grün
Ammoniummolybdat	1 : 3	schwarz mit gelben Rändern	schwarzgrau, oft auch gelb punktiert	grau	schwarz mit graublauem Schleier	braun, etwas blasig
Natriumwolframat . .	1 : 1	schwach gelblich	schwach gelblich bis licht orangebraun	schwach gelblicher Schein	schön braunorange	lichtgelb
Urannitrat	1 : 1	gelbbraun bis graubraun, dunkel	grauschwarz	bräunlich	schwarz	schwarz
Mangannitrat	1 : 1	fast farblos	ganz licht rahmfarbig	farblos	elfenbeinfarbig	fast farblos
Eisennitrat	1 : 1	hellgrau	braun	fast farblos	dunkelbraun	lichtgrau
Nickelnitrat	1 : 100	schön braun	hellbraun, bei höherer Konzentration graubraun	fast farblos	braun	fast farblos
Kobaltnitrat	1 : 1	blau	dunkelblau	schmutzigblau	dunkelblau	dunkelblau
Praseodymnitrat . .	1 : 1	schwach gelblich	hellschwefelgelb	–	–	–
Neodymnitrat . . .	1 : 1	lichtblau	licht blaugrau	–	–	–
Didymchlorid . . .	1 : 1	ganz lichtblau	lichter als Neodymnitrat	–	–	–

Auf derselben Methode der Farbbildung wie das bereits oben geschilderte Aufsaugeverfahren zur Herstellung von Unterglasurfarbkörpern in Pulverform beruht die sog. „Lösungsmalerei“[1], bei welcher lösliche Metallsalze bzw. nach den bereits eingehend besprochenen Methoden zusammengesetzte Metallsalzmischungen in wässeriger bzw. in Glycerinlösung direkt auf den porösen Scherben gemalt und von diesem aufgesaugt werden. Im darauffolgenden Brande wird die Metallsalzlösung zersetzt, das in allerfeinster Form im Scherben abgeschiedene färbende Oxyd verbindet sich mit der Kieselsäure, Tonerde u. s. w. des Scherbens in analoger Weise, wie dies bei den pulverförmigen Farbkörpern geschieht, selbst Farben bildend, die durch die daraufliegende Glasur einen eigenartigen Reiz erhalten. Eingehend hat ZIMMER auf diesem Gebiete gearbeitet[2]. Seiner Publikation ist die vorangehende Zusammenstellung entnommen[3].

Neben den bereits erwähnten Dekorationsmethoden sind noch die sog. Scharffeuerfarben für Porzellan sehr verbreitet. Sie werden auf die gargebrannte Glasur aufgetragen, aber im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Aufglasurfarben bei derselben bzw. annähernd derselben Temperatur eingebrannt, welche auch zum Glattbrennen der Glasur dient. Hierbei sinken die Farben in die schmelzende oder wenigstens erweichende Glasur ein und liefern dadurch sehr leuchtende, dabei weiche und zarte Farbtöne. Das Auftragen der Aufglasurscharffeuerfarben erfolgt in genau der gleichen Weise mit Terpentinöl und Dicköl wie bei den Muffelfarben. Als Scharffeuerfarbe hat fast nur das Kobaltblau (Königsblau, Bleu royal, Bleu de Sèvres) Verbreitung[4], u. zw. versetzt man es für diesen Zweck vorteilhaft mit Feldspat, Glasur oder etwas Borsäure. Andere Metallverbindungen finden in der Aufglasurscharffeuertechnik verhältnismäßig selten Verwendung[5].

Die Scharffeuerfarben werden stets in möglichst oxydierendem Feuer eingebrannt.

Literatur: ERNST P. BAUER, „Keramik“. Theodor Steinkopf 1923. – E. BERDEL, Kleines Chemisch-Technisches Praktikum. Müller & Schmidt 1922. – Berichte der DEUTSCHEN KERAMISCHEN GESELLSCHAFT, Berlin. – A. BRONGNIART, Traité des arts céramiques et des poteries. J. Béchet und A. Mathias, Paris 1844. – A. BERGE, Keramisches Praktikum. W. Knapp, Halle a. d. S. 1914. – J. BERSCH, Erdfarbenfabrikation. A. Hartleben, Wien und Leipzig, 2. Aufl. – J. BERSCH, Lexikon der Farbentechnik. A. Hartleben, Wien und Leipzig 1902. – H. LE CHATELIER und H. FINKELSTEIN, „Kieselsäure und Silicate“. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1920. – G. FESTER, Die Entwicklung der chemischen Technik. J. Springer, 1923. – L. FRANCHET, La fabrication industrielle des Emaux et Couleurs céramiques. Revue des matériaux de Construction. Paris 1911. – A. GRANGER-KELLER, Industrielle Keramik. J. Springer, Berlin 1908. – M. C. GUENEZ, Décoration céramique au feu de moufle. Gauthier Villars & Fils, Paris 1893. – R. HAINBACH, Dekorierung keramischer Waren. A. Hartleben, Wien und Leipzig. – HERMANN HECHT, Lehrbuch der Keramik, Urban & Schwarzenberg 1923. – F. HERRMANN, Glas-, Porzellan- und Emailmalerei. A. Hartleben, Wien und Leipzig 1894. – H. HEGEMANN, Das Porzellan. *Tonind.-Ztg.*, Berlin 1904. – F. JAENNICKE, Porzellan-, Steingut- und Fayencemalerei. Stuttgart. – B KERL, Handbuch der gesamten Tonwarenindustrie. Bearbeitet von CRAMER und HECHT. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1907, 3. Aufl. – Keramische Rundschau G. m. b. H., Berlin NW 21. – M. KYPKE, Handbuch der Porzellanmalerei. Th. Grieben, Berlin 1861. – *Lunge-Berl.* – M. MAYR, Die keramische Malerei. Augsburg 1901. – M. MÜLLER, Glas-, Email- und Porzellanmalerei. B. F. Voigt, Weimar 1830. – RUDOLF NIEDERLEUTHNER, Unbildsame Rohstoffe keramischer Massen. Springer 1928. – W. PUKALL, Grundzüge der Keramik. Müller & Schmidt, 1922. – R. ROMANOFF, Schmelzfarben für Porzellan und Fayence. Berlin 1887. – A. SALVÉTAT, Dekoration. W. Braumüller, Wien 1871. – CH. H. SCHMIDT, Die Fabrikation der für die Glas-, Email- und Porzellanmalerei geeigneten Farben. B. F. Voigt Weimar, 1861. – ALFRED B. SEARLE, The Chemistry and Physics of Clays. Ernst Benn Limited 1924. – SEGER, Gesammelte Schriften. *Tonind.-Ztg.*, Berlin 1908. – *Silikat-Ztschr.* Koburg. – FELIX SINGER, Die Keramik im Dienste von Industrie und Volkswirtschaft. Friedr. Vieweg & Sohn A.-G. 1923. – C. STRELE, Porzellan- und Glasmalerei, 4. Aufl. von E. TSCHEUSCHNER. B. F. Voigt, Weimar 1883. 4. Aufl. – C. B. SWOBODA, Farben zur Dekoration von Steingut, Fayence, Majolika. A. Hartleben, Wien und Leipzig 1891. – W. SCHUMACHER, Die keramischen Tonfabrikate. B. F. Voigt, Weimar 1884. – – *Sprechsaal*, Koburg. – B. P. TENAX, Steingut- und Porzellanfabrikation. J. M. Gebhardt, Leipzig 1879. – *Tonind.-Ztg.*, Berlin NW 21. – R. ULKE, Porzellan- und Glasmalerei. J. J. Weber, Leipzig 1894.

Felix Singer.

---

[1] HECHT, Über Unterglasurfarblösungen, *Tonind.-Ztg.* 1888, 418. – [2] *Sprechsaal* **1906**. – [3] Vgl. Sprechsaalkalender **1914**. – [4] *Sprechsaal* **1890**, 847. – [5] E. KILLIAS, Keramos 1927, 253. – Journal of the American Ceramic Society, Columbus, Ohio; Journal of the Ceramic Society, Stoke-on-Trente, England.